



PATRÍCIA SOFIA
MATOS DOS SANTOS **Interacções entre as características químicas da
água da chuva e as condições atmosféricas**



**PATRÍCIA SOFIA
MATOS DOS SANTOS**

**Interacções entre as características químicas da
água da chuva e as condições atmosféricas**

dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Métodos Instrumentais e Controlo de Qualidade Analítica, realizada sob a orientação científica do Doutor Armando da Costa Duarte, Professor Catedrático do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

palavras-chave

água da chuva, composição química, matéria orgânica solúvel em água, resina XAD-8, caracterização espectroscópica, caracterização inorgânica, interações atmosféricas.

resumo

Este trabalho teve por objectivo a averiguação de interações entre as características químicas da água da chuva e as condições atmosféricas na cidade de Aveiro. Para tal, foram recolhidas amostras de água da chuva durante dois períodos: no Outono de 2005 e no final do Inverno e início de Primavera de 2006.

As amostras de água da chuva de Outono de 2005 foram caracterizadas espectroscopicamente utilizando as técnicas de ultravioleta-visível e de fluorescência molecular, tendo-se verificado que as amostras apresentaram características semelhantes às das substâncias húmicas naturais.

As amostras de água da chuva de Outono de 2005 foram ainda agrupadas segundo características meteorológicas semelhantes e sujeitas a um processo de extracção da matéria orgânica utilizando a resina XAD-8. Os extractos foram caracterizados espectroscopicamente utilizando as técnicas de ultravioleta-visível, de fluorescência molecular e de infravermelho, tendo-se verificado a presença comum de estruturas alifáticas, de estruturas aromáticas, de grupos hidroxilo e de grupos carbonilo. Verificou-se também, que a extracção da matéria orgânica foi importante para detectar a influência das direcções dos ventos na composição orgânica da água da chuva.

As amostras de água da chuva de Inverno/Primavera de 2006 foram sujeitas à caracterização de inorgânicos por utilização da técnica de espectroscopia de massa associada a um plasma indutivamente acoplado e verificou-se que os elementos encontrados na água da chuva estão relacionados com as suas fontes. Verificou-se ainda uma distinção entre dois grupos de amostras, um que estava sob influência de ventos de oeste, influência marítima, e outro que estava predominantemente sob influência de ventos de sul, influência terrestre. Pela primeira vez, foi registada a presença de mercúrio numa amostra de água da chuva em Portugal, nomeadamente na cidade de Aveiro.

keywords

rainwater, chemical composition, water-soluble organic matter, XAD-8 resin, spectroscopic characterization, inorganic characterization, atmospheric interactions.

abstract

The aim of this work was to evaluate interactions between the chemical characteristics of the rainwater and the atmospheric conditions in the city of Aveiro. Rainwater samples were collected during Autumn of 2005 and final of Winter and beginning Spring of 2006.

The samples of Autumn rainwater from 2005 were characterized by ultraviolet-visible and molecular fluorescence techniques and they showed similar characteristics to natural humic substances.

Furthermore, the samples were grouped according similar meteorological conditions and they were submitted to a process of organic matter extraction using resin XAD-8. The extracts were characterized by spectroscopic techniques of ultraviolet-visible, molecular fluorescence and infrared and they all exhibited the presence of aliphatic structures, aromatic structures, hydroxyl groups and carbonyl groups. The process of organic matter extraction was important for detecting the influence of wind directions in the organic composition of rainwater.

The samples of Winter/Spring rainwater from 2006 were analyzed for inorganics by inductively coupled plasma-mass spectroscopy and it was found that the rainwater composition was related to its sources. A distinction between two groups of samples has been identified: one under influence of west winds – maritime influence; and the other one under predominantly influence of south winds – terrestrial influence. It was detected mercury for the first time in a rainwater sample from Portugal, namely in the city of Aveiro.

Índice

Índice	ix
Lista de Símbolos e Abreviaturas	xi
Lista de Tabelas	xiii
Lista de Figuras	xv
1. Introdução	1
2. Amostragem e caracterização geral das condições meteorológicas e da água da chuva	5
2.1. Amostragem de água da chuva em Aveiro	5
2.2. Preparação das amostras e análises	8
2.2.1. Análise de pH	9
2.2.2. Análise da condutividade eléctrica (CE)	9
2.2.3. Determinação do conteúdo de carbono orgânico dissolvido (DOC)	10
2.3. Condições meteorológicas associadas às amostras de água da chuva	12
3. Caracterização espectroscópica dos compostos solúveis em água da chuva	21
3.1. Introdução	21
3.2. Componente experimental	22
3.2.1. Espectroscopia de Ultravioleta-Visível (UV-Vis)	22
3.2.2. Espectroscopia de Fluorescência Molecular Tridimensional (FM-3D)	22
3.3. Resultados e discussão	23
3.3.1. Espectroscopia de UV-Vis das amostras não concentradas de água da chuva	23
3.3.2. Espectroscopia de FM-3D das amostras não concentradas de água da chuva	27

3.3.3. Espectroscopia de UV-Vis das amostras concentradas de água da chuva	31
3.3.4. Espectroscopia de FM-3D das amostras concentradas de água da chuva	33
3.3.5. Comparação entre as amostras de água da chuva não concentradas e concentradas	35
3.4. Conclusões	40
4. Isolamento da matéria orgânica da água da chuva utilizando as resinas XAD-8	43
4.1. Introdução	43
4.2. Componente experimental	44
4.2.1. Procedimento para extracção da matéria orgânica das águas da chuva	44
4.2.2. Espectroscopia de Infravermelho com Transformadas de Fourier (FTIR-ATR)	48
4.3. Resultados e discussão	48
4.4. Conclusões	57
5. Caracterização inorgânica da água da chuva	59
5.1. Introdução	59
5.2. Componente experimental	60
5.2.1. Espectroscopia de massa associada à técnica de plasma acoplado indutivamente (ICP-MS)	60
5.2.2. Espectrometria de fluorescência atômica de vapor frio (CV-ASF)	60
5.3. Resultados e discussão	61
5.3.1. Concentrações dos elementos na água da chuva em Aveiro	61
5.3.2. Factores de enriquecimento para os elementos	63
5.3.3. Relação entre os elementos e identificação das fontes	65
5.3.3. Análise de Agrupamentos	67
5.3.4. Concentração de mercúrio na água da chuva	69
5.4. Conclusões	70
Considerações finais	71
Bibliografia	73

Lista de Símbolos e Abreviaturas

A1...A18	- Amostra A1...Amostra A18
C1	- Grupo formado pelas amostras A14, A15 e A18
C2	- Grupo formado pelas amostras A11, A12, A13, A16 e A17
CI	- carbono inorgânico
CT	- carbono total
CV-ASF	- espectrometria de fluorescência atômica de vapor frio
DOC	- carbono orgânico dissolvido
E_{250}/E_{365}	- razão entre as absorvâncias a 250 nm e a 365 nm
EF	- factor de enriquecimento
FM-3D	- espectroscopia de fluorescência molecular tridimensional
FTIR-ATR	- espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier com um sistema de reflectância total atenuada
G1	- amostra resultante da junção das amostras concentradas A1 e A3
G2	- amostra resultante da junção das amostras concentradas A2, A4, A5 e A10
G3	- amostra resultante da junção das amostras concentradas A6 e A7
N	- norte
NE	- nordeste
NW	- noroeste
W	- oeste
p.e.	- por exemplo
PAH	- hidrocarbonetos aromáticos policíclicos
S	- sul
SE	- sudeste

SW	- sudoeste
UV ₂₅₀	- absorvância a 250 nm
UV-Vis	- espectroscopia de Ultravioleta-Visível
$\Delta\lambda$	- variação do comprimento de onda
α	- banda de fluorescência localizada a $\approx 340/410$ nm
β	- banda de fluorescência localizada a $\approx 285/410$ nm
δ	- banda de fluorescência localizada $\approx 280/340$ nm
ϵ	- absorptividade específica
ϵ_{280}	- absorptividade específica a 280 nm
γ	- banda de fluorescência localizada a $\approx 220/410$ nm
η	- banda de fluorescência localizada $\approx 220/300$ nm
λ	- comprimento de onda
θ	- banda de fluorescência localizada a $\approx 310/410$ nm
ν	- número de onda
ζ	- banda de fluorescência localizada a $\approx 230/350$ nm

Lista de Tabelas

- Tabela 2.1** - Amostras de água da chuva, respectivos períodos de amostragem e volumes recolhidos.
- Tabela 2.2** - DOC das amostras não concentradas e concentradas de água da chuva, razões das concentrações de DOC e dos volumes entre as amostras concentradas e não concentradas.
- Tabela 3.1** - Percentagens de recuperação do DOC e UV_{250} no processo de concentração das amostras por evaporação e liofilização.
- Tabela 4.1** - Balanço de massa da matéria orgânica das amostras de água da chuva nas fracções resultantes dos processos de extracção com a resina XAD-8 determinada em termos de DOC e da absorvância a 250 nm.
- Tabela 4.2** - Massas da fracção XAD-8 das amostras de água da chuva.
- Tabela 5.1** - Valores das médias pesadas e aritméticas, coeficientes de variação e valores mínimos, máximos e medianas das concentrações dos elementos nas águas da chuva em Aveiro.
- Tabela 5.2** - Comparação das concentrações médias pesadas em volume dos elementos presentes na água da chuva em Aveiro com os encontrados noutras cidades costeiras ($\mu\text{eq.L}^{-1}$).
- Tabela 5.3** - Pesos dos factores e comunalidades dos elementos na água da chuva em Aveiro.

Lista de Figuras

- Figura 2.1** - Mapas esquemáticos de Portugal e de Aveiro evidenciando o local de amostragem.
- Figura 2.2** - Fotografias do posto de amostragem e dos colectores de água da chuva.
- Figura 2.3** - Condutividade eléctrica (CE) determinada para cada uma das amostras de água da chuva.
- Figura 2.4** - Carbono orgânico dissolvido (DOC) determinado para cada uma das amostras de água da chuva.
- Figura 2.5** - Valores de precipitação acumulada, e valores médios de temperatura e humidade relativa registados durante os períodos de amostragem de cada uma das amostras de água da chuva.
- Figura 2.6** - Rosas do Vento, com indicação da percentagem de distribuição da velocidade do vento em função da sua direcção, para cada amostra de água da chuva.
- Figura 2.7** - Trajectórias das massas de ar em períodos de 24 horas, registadas em intervalos de tempo de 12 horas e a três altitudes diferentes (500, 1000 e 1500 metros), que ocorreram durante as amostragens para cada uma das amostras de água da chuva.
- Figura 3.1** - Espectros de UV-Vis (absorptividade específica (ϵ , $\text{g}^{-1}\text{C} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$) *versus* comprimento de onda (λ , nm)) das amostras de água da chuva.
- Figura 3.2** - Primeira derivada da absorptividade específica (ϵ , $\text{g}^{-1}\text{C} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$)

versus comprimento de onda (λ , nm) da amostra de água da chuva A2.

- Figura 3.3** - Razão E_{250}/E_{365} das amostras de água da chuva.
- Figura 3.4** - Absorptividade específica a 280 nm (ϵ , $\text{g}^{-1}\text{C} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$) das amostras de água da chuva e seus respectivos grupos.
- Figura 3.5** - Espectros de FM-3D das amostras não concentradas de água da chuva.
- Figura 3.6** - Espectros de UV-Vis (absorptividade específica (ϵ , $\text{g}^{-1}\text{C} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$) versus comprimento de onda (λ , nm)) das amostras de água da chuva concentradas.
- Figura 3.7** - Espectros de FM-3D das amostras de água da chuva concentradas.
- Figura 3.8** - Espectros de fluorescência molecular síncronos, com $\Delta\lambda$ de 70 nm, das amostras de água da chuva não concentradas e concentradas.
- Figura 3.9** - Espectros de fluorescência molecular síncronos, com $\Delta\lambda$ de 130 nm, das amostras de água da chuva não concentradas e concentradas.
- Figura 3.10** - Espectros de fluorescência molecular de excitação, para $\lambda_{\text{emissão}}$ de 410 nm, das amostras não concentradas e concentradas de água da chuva.
- Figura 4.1** - Representação esquemática do procedimento de extração e fracionamento da matéria orgânica das amostras de água da chuva.
- Figura 4.2** - Exemplo de uma curva de fixação da matéria orgânica de uma amostra de água da chuva em 35 cm^3 da resina XAD-8.
- Figura 4.3** - Primeira derivada da curva de fixação, % (UV_{250} Efluente XAD-8 / UV_{250} Amostra) *versus* volume de amostra fixado (mL),

apresentada na Figura 4.2.

- Figura 4.4 -** Espectros de UV-Vis das amostras de água da chuva, dos efluentes e dos eluatos XAD-8.
- Figura 4.5 -** Espectros de FM-3D das amostras de água da chuva, dos efluentes e dos eluatos XAD-8.
- Figura 4.6 -** Espectros de FTIR-ATR dos eluatos XAD-8 das amostras de água da chuva.
- Figura 5.1 -** Factores de enriquecimento (EF) dos elementos encontrados nas águas da chuva de Aveiro. Os elementos foram ordenados da esquerda para a direita de acordo com o aumento de EF.
- Figura 5.2 -** Projecção das amostras nos planos formados por a) primeiro e segundo factores, b) primeiro e terceiro factores.
- Figura 5.3 -** Dendrograma definindo os grupos C1 (terrestre) e C2 (marinho) das amostras.
- Figura 5.4 -** Concentrações médias pesadas em volume dos elementos em cada um dos grupos de amostras de águas da chuva.

1. Introdução

A precipitação é um dos componentes primários do ciclo hidrológico, afectando de forma fundamental os ecossistemas e a espécie humana. A água da chuva é dependente da topologia da terra e do microclima, variando de sítio para sítio e de região para região. Assim, a composição da água da chuva reflecte a composição da atmosfera, onde compostos orgânicos e inorgânicos, emitidos por fontes biogénicas e antropogénicas, podem ser dissolvidos e arrastados. Como as concentrações desses compostos variam com o tempo, isto é interpretado como sendo devido ao efeito de lavagem e às entradas de matéria durante eventos de precipitação. O maior factor controlador das referidas entradas é sugerido ser o vento, que transporta os constituintes orgânicos e inorgânicos de fontes biogénicas e antropogénicas (Kawamura & Kaplan, 1986). Daí que, poeiras atmosféricas e aerossóis possam ser depositados a longas distâncias da fonte original e uma grande variedade de compostos antropogénicos estejam presentemente distribuídos pelo mundo (Levsen *et al.*, 1990).

As origens das massas de ar durante um evento de precipitação podem ser deduzidas pelo estudo da composição química da água da chuva. Relativamente à composição orgânica, muitos estudos foram realizados centrando-se na determinação de compostos específicos, constituindo uma desvantagem, pois são identificadas pequenas percentagens totais de uma grande variedade de compostos, cada um deles em concentrações vestigiais. Em 1986, Kawamura e Kaplan identificaram em amostras de água da chuva n-alcanos, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, ácidos gordos e fenóis. Simoneit e Mazurek (1989) também identificaram marcadores orgânicos como ácidos n-alcanóicos microbiais; produtos biogénicos naturais, como ceras vegetais, e especialmente, constituintes polares relativos à fracção orgânica extraível dos aerossóis do ambiente; petróleo

e resíduos de combustão; ácidos policarboxílicos e outros compostos orgânicos polares de processos oxidativos. Kawamura *et al.* (1996) identificaram como espécies orgânicas predominantes na deposição húmida, ácidos monocarboxílicos C_1 - C_{10} , ácidos dicarboxílicos C_2 - C_{10} e aldeídos C_1 - C_2 . Devido às contribuições significativas na acidez da água da chuva dos ácidos fórmico e acético, muitos estudos destes ácidos foram realizados em amostras da referida água (Kawamura & Kaplan, 1984; Kawamura *et al.*, 1996; Morales *et al.*, 1998; Avery *et al.*, 2001; Kieber *et al.*, 2002; Basheer *et al.*, 2003; Sigha-Nkamdjou *et al.*, 2003). Noutro estudo realizado, para além do ácido fórmico e ácido acético foram encontrados também os aldeídos formaldeído e acroleína (Pena *et al.*, 2002). O ácido oxálico também foi encontrado e definido como sendo o diácido dominante nas amostra de água da chuva (Kawamura *et al.*, 1996; Pena *et al.*, 2002; Kieber *et al.*, 2002; Sigha-Nkamdjou *et al.*, 2003; Kawamura *et al.*, 2001). Um estudo realizado numa atmosfera marinha remota, sugeriu que, compostos orgânicos originados quer por um longo transporte de fontes continentais, quer por emissão marinha de matéria orgânica, são sujeitos a oxidações fotoquímicas, produzindo ácido oxálico e outros compostos polares (Sempéré & Kawamura, 1996). Também foi sugerido que a formação do ácido fórmico ocorre durante os eventos de precipitação, provavelmente por oxidação fotoquímica do formaldeído (Kawamura *et al.*, 1996). O formaldeído pode ser emitido por fontes naturais e antropogénicas, e também pode ser formado na atmosfera como produto intermediário da foto-oxidação do metano e doutros hidrocarbonetos “não-metanos” (Economou & Mihalopoulos, 2002). Kawamura *et al.* (2001) demonstrou que os ácidos carboxílicos detectados na água da chuva não são directamente emitidos por exaustão, mas são produzidos na atmosfera por gases e/ou reacções foto-induzidas pela fase aquosa.

Como os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAH, da sigla inglesa “polycyclic aromatic hydrocarbons”) e os pesticidas organoclorados são classes importantes de poluentes orgânicos persistentes, frequentemente encontrados no ambiente, são de particular interesse devido aos seus efeitos no ambiente e na saúde (Basheer *et al.*, 2003; Gryniewicz *et al.*, 2002). Manoli *et al.* (2000) mostraram que elevadas concentrações de PAHs na precipitação coincidem com

grandes quantidades de precipitação. Contudo, Kawamura *et al.* (1996) verificaram que as concentrações de ácidos orgânicos foram maiores quando o volume de precipitação total foi menor, enquanto que as concentrações de aldeídos determinadas foram independentes do volume.

Apenas recentemente, em 2004, foram realizados dois estudos, um por Decesari *et al.* (2004) e outro por Wang *et al.* (2004), que tentam fazer uma caracterização estrutural de compostos orgânicos solúveis em água da chuva, de modo a construir modelos moleculares. Um dos estudos realizado nas ilhas Jeju, na Coreia (Decesari *et al.*, 2004), colectou deposições húmidas, e a análise de compostos orgânicos solúveis em água da chuva por Ressonância Magnética Nuclear de Protão, indicou a presença dominante de estruturas alifáticas altamente saturadas, substituídas com grupos hidroxilo, mostrando alguma semelhança com ácidos gordos. Estas características foram atribuídas a compostos orgânicos arrastados acima da camada limite. Estes compostos consistem em ácidos carboxílicos alifáticos saturados que não se formam por processos secundários na atmosfera, mas que possivelmente são originários de fontes primárias continentais distantes. Wang *et al.* (2004) caracterizaram a matéria orgânica na água da chuva de três florestas subtropicais, por Espectroscopia de Infravermelho com Transformadas de Fourier (FTIR) e por análise elementar e os resultados mostraram semelhanças entre a matéria orgânica da água da chuva e as de substâncias húmicas naturais.

Quanto à composição inorgânica da água da chuva, os metais vestigiais, particularmente os metais pesados, têm sido estudados devido à crescente introdução no ambiente como contaminantes e poluentes, resultantes de indústrias e outras actividades antropogénicas. Existe um interesse considerável nos metais vestigiais presentes na atmosfera por vários motivos, dentre os quais: a deposição atmosférica é considerada ser a maior fonte de metais tóxicos como Hg, Cd e Pb e outros metais vestigiais nos ecossistemas; nos aerossóis atmosféricos os metais vestigiais como Fe, Mn e Cu têm sido implicados na catálise da oxidação do SO₂, conduzindo à acidez atmosférica; e certos metais vestigiais emitidos por fontes particulares podem ajudar a identificar a origem da massa de ar associada à precipitação e às fontes de onde a precipitação ácida

deriva. Assim, a contribuição da deposição húmida para o balanço de massa de alguns elementos das águas superficiais tem sido reconhecido como um aspecto importante para a qualidade da água (Hu & Balasubramanian, 2003).

Os metais vestigiais dissolvidos nas águas da chuva podem ser divididos em três grupos: (a) aqueles que derivam dos aerossóis de sais marinhos (p.e. Na, Mg); (b) aqueles que derivam de aerossóis terrestres como poeiras do solo e emissões biológicas (p.e. Al, Ba); e (c) aqueles que derivam de fontes antropogénicas como indústria, agricultura, queima de combustíveis fósseis e fertilizantes (p.e. Pb, Zn, Cu) (Roy & Négrel, 2000). Tendo em conta os motivos apresentados anteriormente, têm sido efectuados alguns estudos que procuram determinar os níveis dos metais vestigiais nas águas da chuva numa dada região e encontrar as contribuições das várias fontes como base para estabelecer estratégias de redução das emissões (Helmerts & Schrems, 1995; Tanner & Wong, 1999; Al-Momani, 2000; Pike & Moran, 2001; Glavas & Moschonas, 2002; Al-Momani, 2003; Basak & Alagha, 2004; Khare *et al.*, 2004; Tang *et al.*, 2005; Zheng *et al.*, 2005).

O conhecimento completo da composição orgânica e inorgânica das águas da chuva ainda está longe de ser atingido. No entanto, o conhecimento da composição química das águas da chuva num dado local contribuirá, juntamente com modelos físicos, para a definição de estratégias que controlem a existência de compostos atmosféricos nefastos no Ambiente. O presente estudo pretende contribuir para o conhecimento da composição química das águas da chuva na cidade de Aveiro, quando sujeita a diferentes condições meteorológicas.

2. Amostragem e caracterização geral das condições meteorológicas e da água da chuva

2.1. Amostragem de água da chuva em Aveiro

O local escolhido para fazer as amostragens de água da chuva situa-se a oeste da cidade de Aveiro, dentro do *campus* universitário, a nordeste do Atlântico Norte, com as coordenadas geográficas de 40°38' N, 8°39'W, estando sob influência quer de massas de ar de proveniência Atlântica quer de origem continental. Próximo do local de amostragem existe uma via rodoviária que é utilizada diariamente em larga escala e que também poderá influenciar a composição atmosférica local.

Na Figura 2.1 apresenta-se o mapa de Portugal, com o mapa da cidade de Aveiro e a indicação da localização do posto de amostragem (seta laranja).

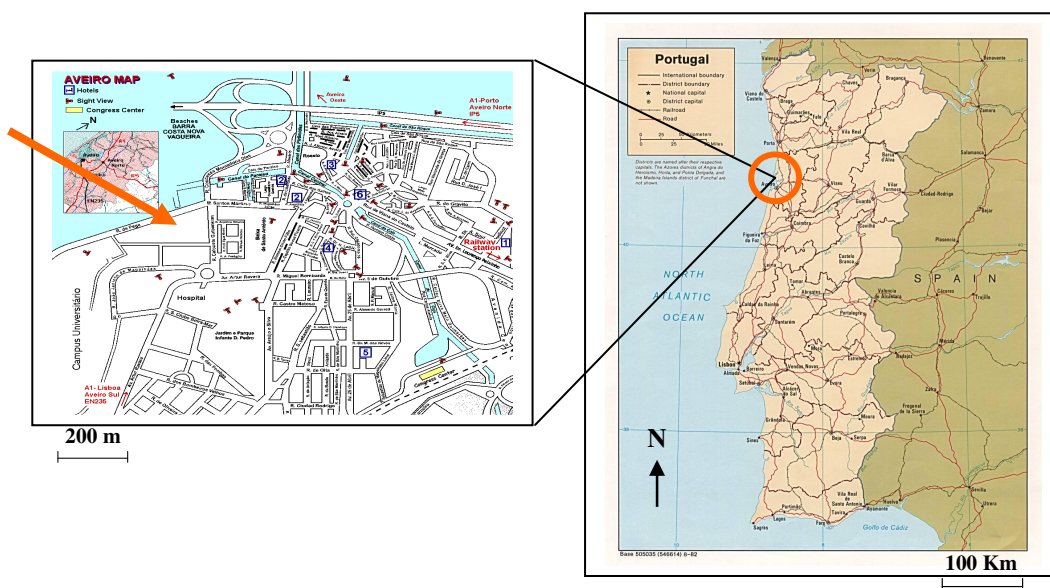


Figura 2.1 Mapas esquemáticos de Portugal e de Aveiro evidenciando o local de amostragem.

Os colectores de água da chuva foram preparados de modo a que a amostragem ocorresse 70 cm acima do solo, para evitar o efeito de qualquer ressuspensão que pudesse contaminar as amostras. Foram utilizados funis (30 cm de diâmetro) e garrafões de vidro de 5L de volume, sendo a amostragem realizada com vários colectores de água da chuva em simultâneo, conforme se mostra na Figura 2.2.



Figura 2.2 Fotografias do posto de amostragem e dos colectores de água da chuva.

O material de vidro utilizado na amostragem de água da chuva foi previamente lavado com uma solução de hidróxido de sódio 0,1 M (mergulhado durante 30 min), passagem por água destilada, seguido de lavagem ácida numa solução de ácido nítrico 4M (mergulhado durante 24h) e finalmente passado com água ultrapura. Os funis de vidro, tendo em conta a sua grande dimensão, foram lavados com água e detergente, seguidos de passagem com água destilada, acetona, hexano e finalmente com água ultrapura.

O sistema de produção de água ultrapura é da marca Millipore, e combina os módulos de Osmose Inversa TFC com a tecnologia de desionização/auto-regenerável ELIX ("Electronic Ion Exchange") das resinas iónicas e a utilização de lâmpada UV, de modo a reduzir o conteúdo microbiológico.

A amostragem foi feita de modo a recolher episódios de chuva, tendo sido por esse motivo o período de amostragem variável. Foram feitas amostragens no Outono, de Outubro a Dezembro de 2005, e no final do Inverno e início da Primavera, de Fevereiro a Abril de 2006. Foram recolhidas 18 amostras no Outono, das quais apenas 10 foram tratadas e analisadas para estudos da caracterização orgânica, devido à morosidade do tratamento das amostras. As amostras recolhidas no final do Inverno e início da Primavera foram 15, das quais apenas 8 foram tratadas e analisadas para caracterização de inorgânicos, devido a problemas com os dados obtidos pela estação meteorológica.

Na Tabela 2.1 apresentam-se algumas das amostras recolhidas e que foram objecto de estudo neste trabalho, juntamente com os respectivos períodos de amostragem e volumes recolhidos.

Tabela 2.1 Amostras de água da chuva, respectivos períodos de amostragem e volumes recolhidos.

	Amostra	Período de Amostragem	Volume Recolhido (mL)
Outono	A1	Das 12:30h do dia 11-10-2005 até às 10:20h do dia 12-10-2005	13960
	A2	Das 21:10h do dia 12-10-2005 até às 21:30h do dia 12-10-2005	850
	A3	Das 01:20h do dia 22-10-2005 até às 14:40h do dia 22-10-2005	10920
	A4	Das 15:40h do dia 03-11-2005 até às 00:30h do dia 04-11-2005	3095
	A5	Das 14:50h do dia 08-11-2005 até às 06:50h do dia 09-11-2005	3310
	A6	Das 15:00h do dia 12-11-2005 até às 01:10h do dia 13-11-2005	3845
	A7	Das 12:20h do dia 25-11-2005 até às 11:00h do dia 26-11-2005	8191
	A8	Das 13:20h do dia 26-11-2005 até às 09:00h do dia 28-11-2005	7802
	A9	Das 15:30h do dia 28-11-2005 até às 02:10h do dia 29-11-2005	1915
	A10	Das 13:10h do dia 01-12-2005 até às 14:00h do dia 02-11-2005	7950
Final de Inverno e Início de Primavera	A11	Das 15:20h do dia 18-02-2006 até às 02:50h do dia 20-02-2006	8230
	A12	Das 16:20h do dia 03-03-2006 até às 09:10h do dia 04-03-2006	6070
	A13	Das 10:30h do dia 04-03-2006 até às 21:30h do dia 04-03-2006	1150
	A14	Das 11:30h do dia 18-03-2006 até às 04:10h do dia 20-03-2006	4750
	A15	Das 17:10h do dia 22-03-2006 até às 16:20h do dia 23-03-2006	12685
	A16	Das 16:30h do dia 23-03-2006 até às 07:10h do dia 24-03-2006	1380
	A17	Das 11:00h do dia 29-03-2006 até às 04:50h do dia 30-03-2006	3730
	A18	Das 19:40h do dia 21-04-2006 até às 11:00h do dia 22-03-2006	12400

2.2. Preparação das amostras e análises

Poucas horas depois da colheita das amostras de água da chuva, estas foram transportadas para o laboratório, tendo sido logo medido o pH e a condutividade eléctrica. De seguida, as amostras foram filtradas.

Para o estudo da composição orgânica as amostras foram filtradas utilizando filtros de membrana hidrofílicos de PVDF, da MILLIPORE, com porosidade 0,45 μm . Cerca de 200 mL de cada amostra foi congelada para posteriores análises de carbono orgânico dissolvido e de espectroscopias de ultravioleta-visível e fluorescência molecular. O restante volume das amostras de água da chuva foi conservado a 4°C até o volume ser reduzido e as amostras concentradas, por liofilização ou por concentração no evaporador rotativo a 30°C. Às amostras concentradas foram efectuadas análises de carbono orgânico dissolvido e de espectroscopias de ultravioleta-visível e fluorescência molecular. As amostras de Outono que foram recolhidas com condições meteorológicas semelhantes foram agrupadas e sujeitas a um procedimento de isolamento da matéria orgânica, que utiliza resinas XAD-8. As diversas fracções obtidas ao longo do processo de isolamento da matéria orgânica foram analisadas quanto ao conteúdo em carbono orgânico dissolvido e analisadas por espectroscópias de ultravioleta-visível, fluorescência molecular e a fracção do eluato também por infravermelho.

Para o estudo dos metais as amostras foram filtradas por filtros de nitrocelulose esterilizados, da MILLIPORE, com porosidade de 0,45 μm . De 400 mL das amostras de Inverno/Primavera, 200 mL foram utilizados para a análise de elementos metálicos por espectroscopia de massa associada a um plasma indutivamente acoplado e os outros 200 mL foram utilizados para análise de mercúrio por espectrometria de fluorescência atómica de vapor frio. Para conservação das amostras foram adicionados 100 μL de ácido nítrico livre de mercúrio a cada 100 mL de amostra. Os elementos metálicos foram determinados em duas réplicas de 100 mL da amostra, após concentração na estufa a 50 °C durante 3 dias ou por liofilização até volumes de cerca de 20 mL. Quanto à determinação do mercúrio, também foi determinado em duas réplicas de 100 mL

da amostra, após pré-concentração por liofilização até volumes de cerca de 20 mL.

2.2.1. Análise de pH

O pH das amostras de água da chuva foi medido com um eléctrodo de vidro modelo 8172BN, da Orion, não apropriado para amostras de baixa força iónica como as de água da chuva. Assim sendo, os valores de pH que se obtiveram são meramente valores indicativos.

As medianas dos valores de pH para as amostras de água da chuva foram de 6,0, para as amostras de Outono, variando entre 5,5 e 6,4 e de 5,5 para as amostras de Inverno/Primavera, variando entre 5,2 e 5,7.

2.2.2. Análise da condutividade eléctrica (CE)

A determinação da condutividade eléctrica (CE) das amostras de água da chuva foi efectuada utilizando um medidor de condutividade da WTW, modelo LF 530 e na Figura 2.3 apresentam-se os valores da CE que se obtiveram para as amostras de água da chuva.

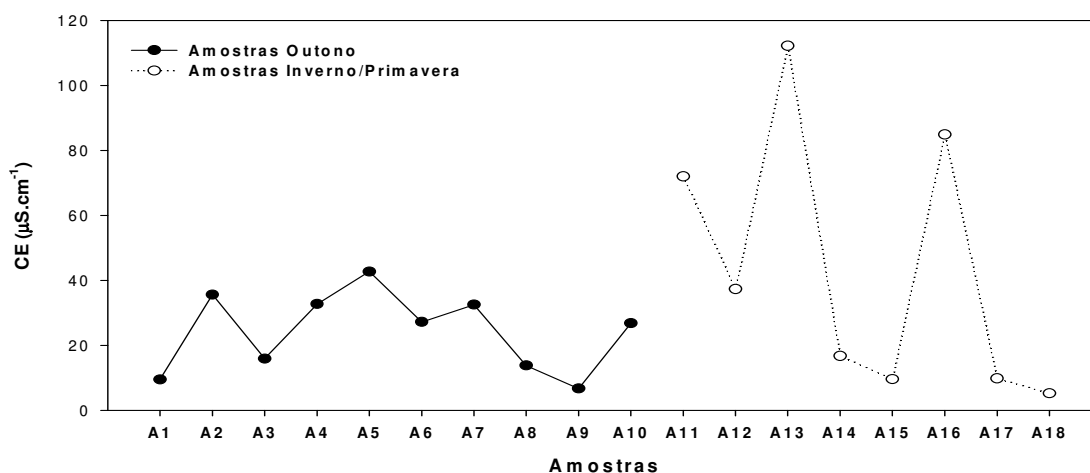


Figura 2.3 Condutividade eléctrica (CE) determinada para cada uma das amostras de água da chuva.

A CE determinada para as amostras de água da chuva de Outono variou entre 7 e 43 $\mu\text{S.cm}^{-1}$, variando menos que a CE determinada para as amostras de Inverno/Primavera (entre 5 e 112 $\mu\text{S.cm}^{-1}$). Isto significa que as amostras de água da chuva de Outono tiveram uma contribuição em iões semelhante, indicando que provavelmente a atmosfera continha poucos iões na sua constituição e que esta tendência se manteve durante os eventos de precipitação, não se verificando o mesmo para as amostras de Inverno/Primavera, nomeadamente nos casos das amostras A11, A13 e A16.

2.2.3. Determinação do conteúdo de carbono orgânico dissolvido (DOC)

O conteúdo em carbono orgânico dissolvido (DOC, do inglês “dissolved organic carbon”) nas amostras de água da chuva foi determinado num equipamento Shimadzu, modelo TOC-5000A. A concentração do DOC foi obtida por subtração da concentração do carbono inorgânico (IC) à concentração do carbono total (TC) das amostras. A calibração do equipamento para TC foi realizada com soluções padrão de hidrogenoftalato de potássio, na gama de 0,5 ppm a 30 ppm. Para a calibração de IC foram utilizadas soluções de hidrogenocarbonato de sódio e carbonato de sódio, também na gama de 0,5 ppm a 30 ppm. Para cada amostra foram efectuadas três determinações de TC e IC e apenas se aceitaram os valores cujas áreas tivessem um desvio padrão menor que 200 ou um coeficiente de variação menor que 2%.

Os valores de DOC determinados nas amostras de água da chuva estão apresentados na Tabela 2.2, juntamente com os valores de DOC das amostras de água da chuva que foram concentradas, com as razões das concentrações de DOC e dos volumes entre as amostras concentradas e não concentradas e ainda com a aparente perda de DOC no processo de concentração.

Tabela 2.2 DOC das amostras não concentradas e concentradas de água da chuva, razões das concentrações de DOC e dos volumes entre as amostras concentradas e não concentradas, e aparente perda de DOC no processo de concentração.

Amostras	DOC das amostras não concentradas (ppm)	DOC das amostras concentradas (ppm)	Razão das concentrações de DOC	Razão de volumes	Aparente perda de DOC (%)
A1	1,07	10,32	10	28	64
A2	1,35	19,73	15	17	12
A3	0,57	9,33	16	44	64
A4	0,86	11,48	13	23	44
A5	1,88	12,30	6	26	77
A6	0,97	16,05	17	26	53
A7	0,82	11,82	14	30	53
A8	0,81	9,22	11	27	59
A9	0,94	10,26	11	17	35
A10	1,87	5,26	3	28	89
A11	0,34	*	*	*	*
A12	0,54	*	*	*	*
A13	1,30	*	*	*	*
A14	0,53	*	*	*	*
A15	0,61	*	*	*	*
A16	0,62	*	*	*	*
A17	0,61	*	*	*	*
A18	0,22	*	*	*	*

* Morosidade no processo de concentração das amostras de água da chuva não permitiu obtenção de resultados.

Por comparação das razões de concentração de DOC com as de volume, verifica-se que para todas as amostras as razões de DOC são inferiores às de volumes, sendo muito inferiores para as amostras de água da chuva A1, A3, A5 e A10. Este facto confirma-se com a determinação da percentagem de aparente perda de DOC, sugerindo perdas de matéria orgânica ao longo do processo de concentração, o que irá ser comprovado com a apresentação das percentagens de recuperação das amostras de água da chuva durante o processo de concentração apresentado no ponto 3.3.5.

Na Figura 2.4 apresenta-se um gráfico com os valores de DOC determinados para cada uma das amostras, quer as de Outono quer as de Inverno/Primavera.

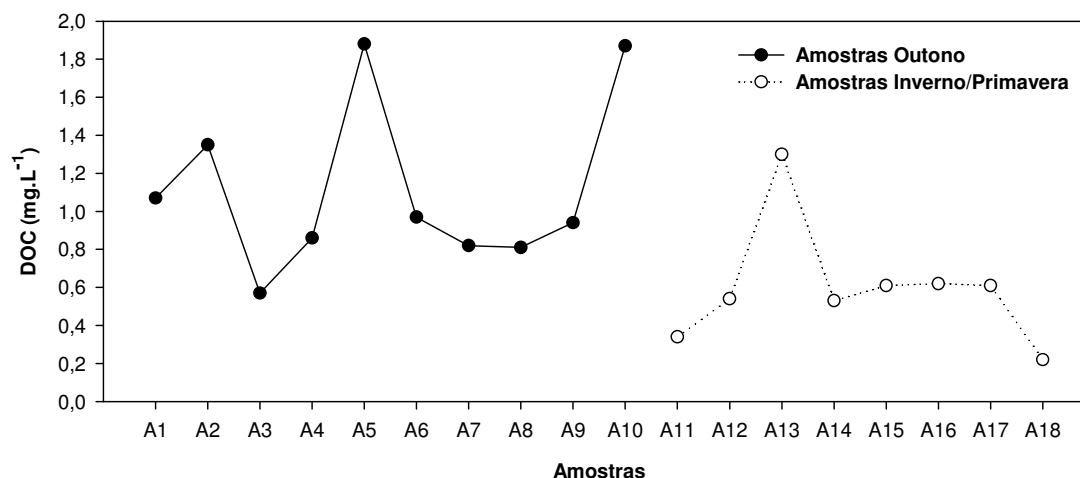


Figura 2.4 Carbono orgânico dissolvido (DOC) determinado para cada uma das amostras de água da chuva.

Como se pode verificar por análise do gráfico da Figura 2.4, as concentrações de DOC nas amostras de água da chuva são muito baixas, pois apresentam ordens de grandeza próximas das concentrações obtidas na superfície da água do mar: cerca de 0,5 ppm encontrado por Hansell & Carlson (1998) e cerca de 0,5-1,0 ppm encontrado por Aminot & K  rouel (2004). Pode verificar-se também que as amostras de Inverno/Primavera apresentam de uma maneira geral valores de DOC inferiores aos de Outono, com excep  o da amostra A13. Este facto sugere que no Outono de 2005 a atmosfera continha mais compostos orgânicos fazendo com que a água da chuva os dissolvesse em maior quantidade.

2.3. Condi  es meteorológicas associadas às amostras de água da chuva

De modo a avaliar de que forma as condi  es meteorológicas condicionam as frac  es orgânica e inorgânica da água da chuva, em simultâneo com a amostragem foram registados dados meteorológicos. Os dados meteorológicos registados foram a precipita  o, a temperatura e a humidade relativa a 2 metros de altura, a velocidade e direc  o do vento a 10 m de altura.

Na Figura 2.5 apresenta-se um gráfico com a precipitação acumulada, temperatura e humidade relativa médias associados a cada uma das amostras de água da chuva.

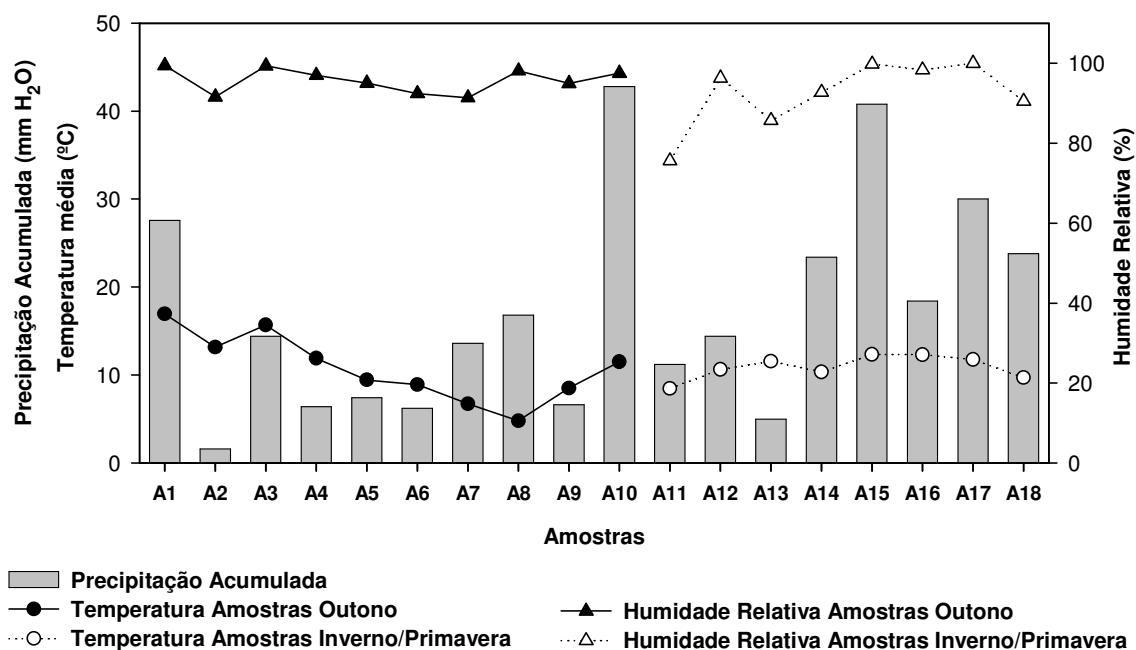


Figura 2.5 Valores de precipitação acumulada, e valores médios de temperatura e humidade relativa registados durante os períodos de amostragem de cada uma das amostras de água da chuva.

Relativamente à Figura 2.5, pode verificar-se que as temperaturas associadas às amostras de Inverno/Primavera se mantiveram aproximadamente constantes, 9-12 °C, comparativamente com as obtidas durante os períodos de amostragem das amostras de Outono que apresentaram uma maior variação de temperaturas, 5-17 °C. Quanto aos valores de humidade relativa, como se previa, estes foram elevados para a maioria dos períodos de amostragem, isto é, acima de 90%, tendo sido ligeiramente menores nos períodos de amostragem das amostras A11 e A13.

Na Figura 2.6 apresentam-se as Rosas do Vento, onde se mostra as direcções e velocidades dos ventos a 10 m de altura, associadas a cada amostra.

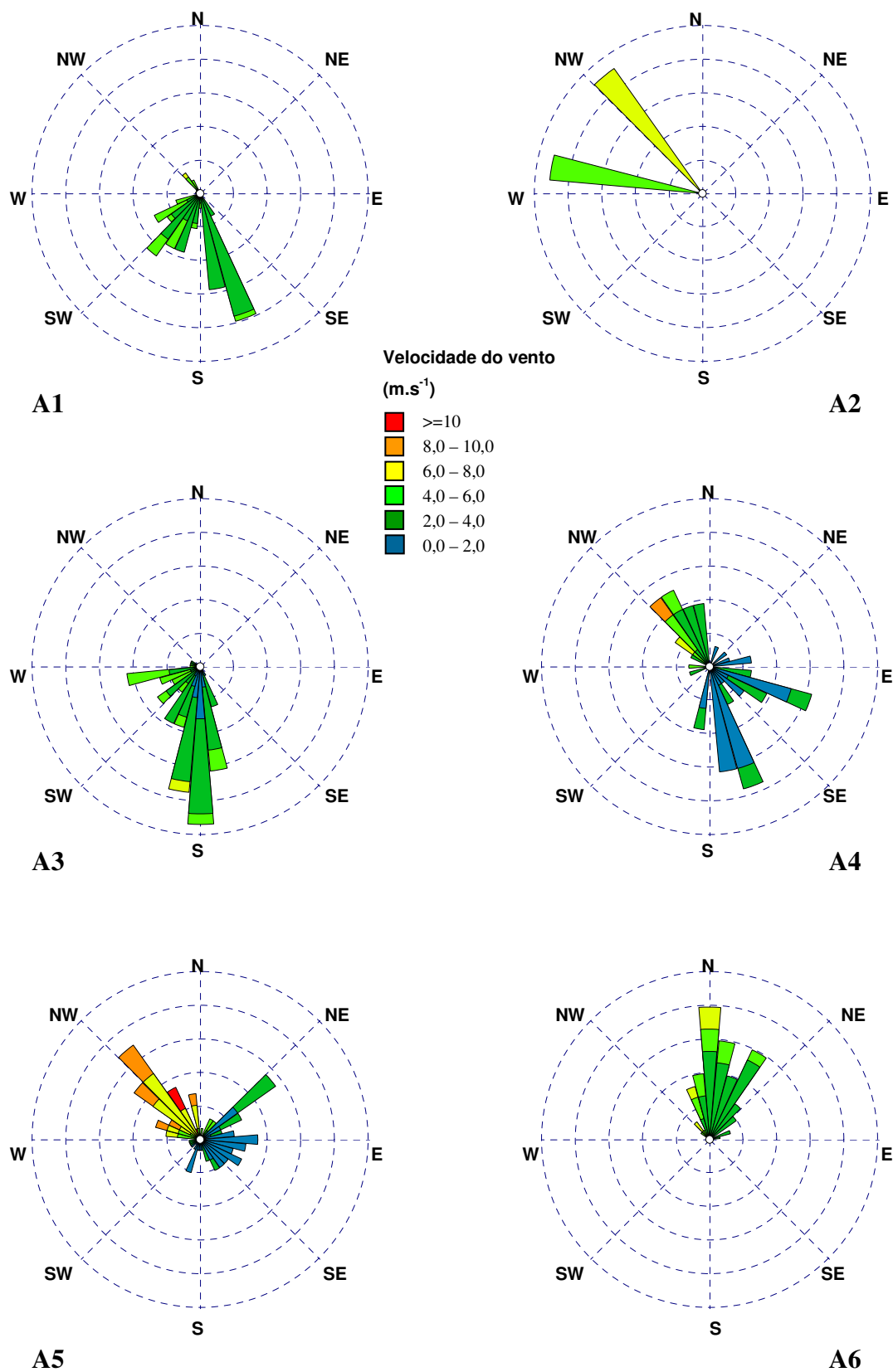


Figura 2.6 Rosas do Vento, com indicação da percentagem de distribuição da velocidade do vento em função da sua direcção, para cada amostra de água da chuva.

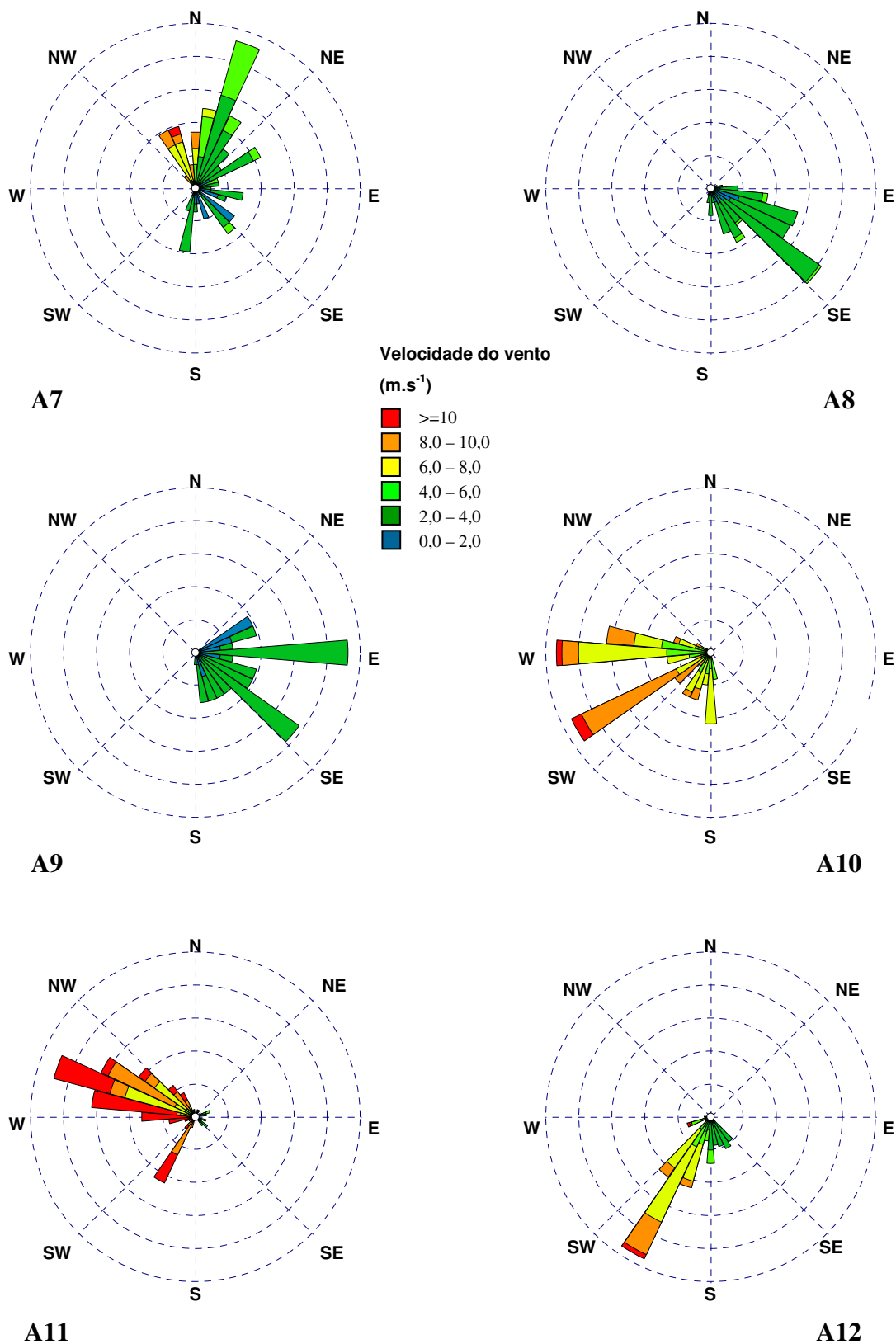


Figura 2.6 Rosas do Vento, com indicação da percentagem de distribuição da velocidade do vento em função da sua direcção, para cada amostra de água da chuva (continuação).

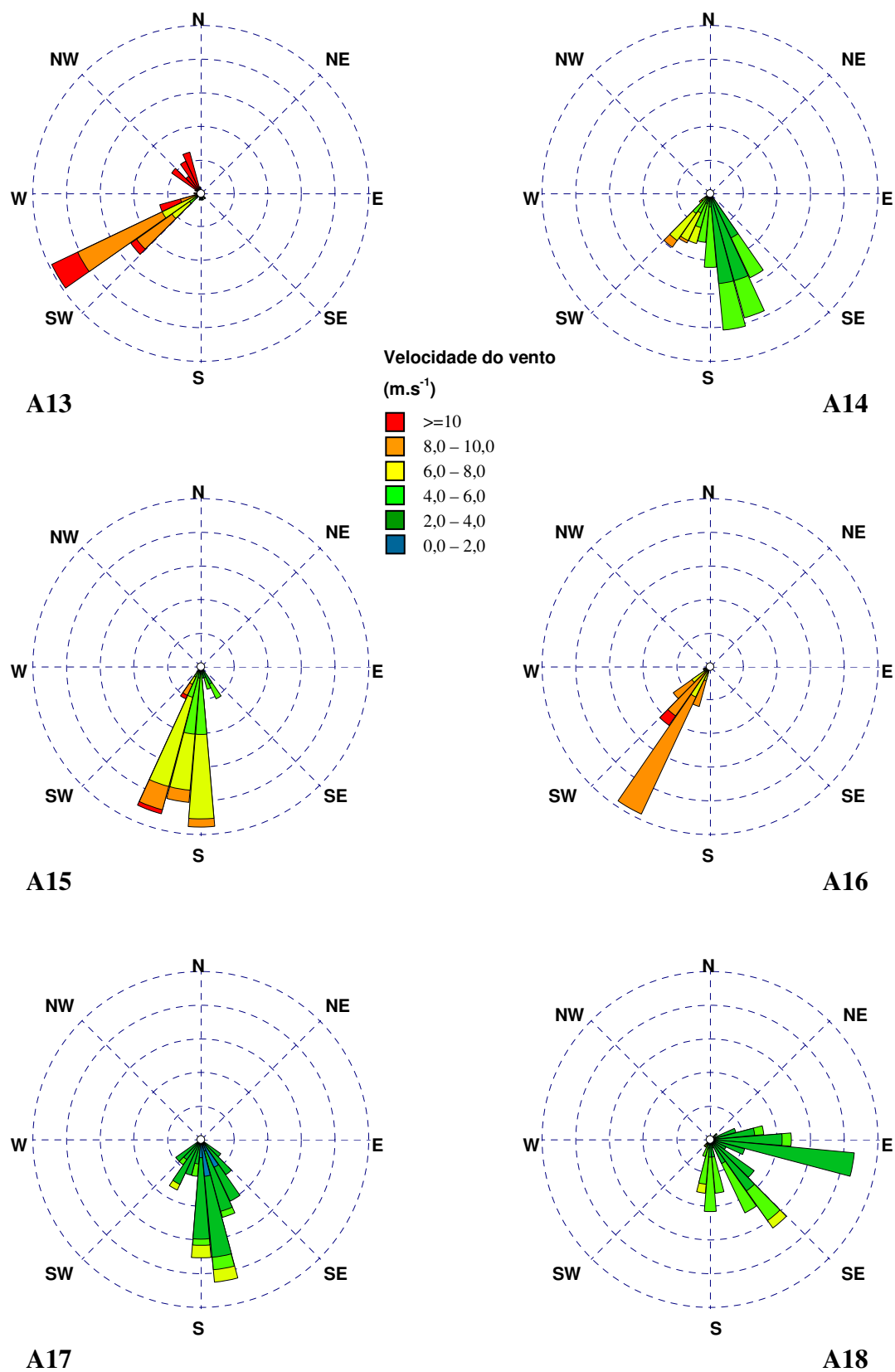


Figura 2.6 Rosas do Vento, com indicação da percentagem de distribuição da velocidade do vento em função da sua direcção, para cada amostra de água da chuva (continuação).

Tendo em conta as direcções e velocidades do vento das amostras de água da chuva podemos agrupá-las do seguinte modo: A1, A3, A12, A14, A15, A16 e A17 sendo estas predominantemente de S-SW; A2, A4, A5, A10, A11 e A13 predominantemente de SW-NW; A6 e A7 predominantemente de NW-NE; A8, A9 e A18 predominantemente de E-S.

De modo a relacionar as direcções do vento apresentadas anteriormente na Figura 2.6 para cada uma das amostras de água da chuva com as origens das massas de ar, foram calculadas as trajectórias das massas de ar durante os períodos de amostragem. Estas trajectórias foram obtidas através do programa HYSPLIT (sigla inglesa de Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory), desenvolvido por Draxler & Rolph (2003) da NOAA Air Resources Laboratory, o qual está disponível em www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html. Na Figura 2.7 apresentam-se as trajectórias das massas de ar em períodos de 24 horas, registadas em intervalos de tempo de 12 horas e a três altitudes diferentes (500, 1000 e 1500 metros), que ocorreram durante as amostragens de cada uma das amostras de água da chuva (Tabela 2.1).

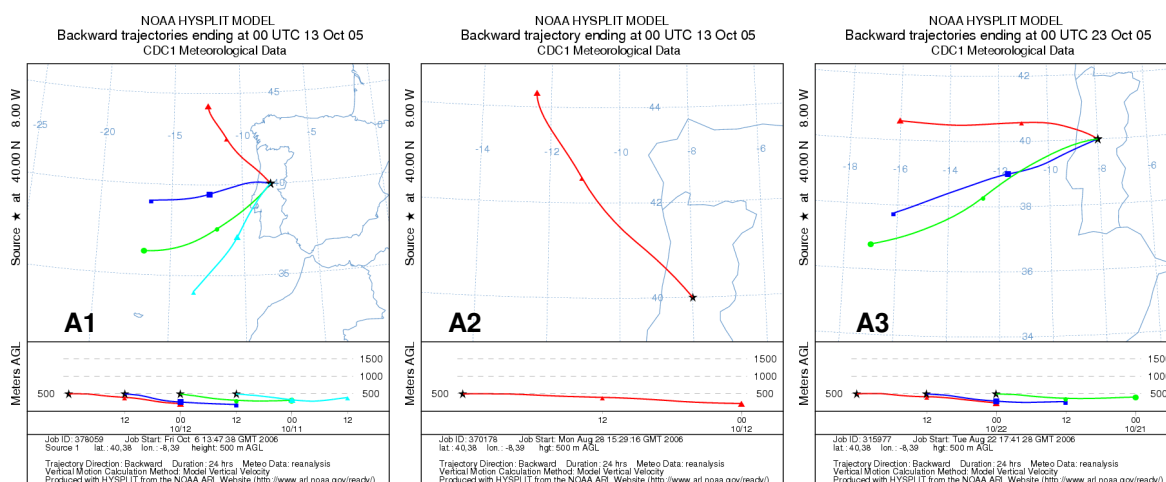


Figura 2.7 Trajectórias das massas de ar em períodos de 24 horas, registadas em intervalos de tempo de 12 horas e a três altitudes diferentes (500, 1000 e 1500 metros), que ocorreram durante as amostragens para cada uma das amostras de água da chuva.

2. Amostragem e caracterização geral das condições meteorológicas e da água da chuva

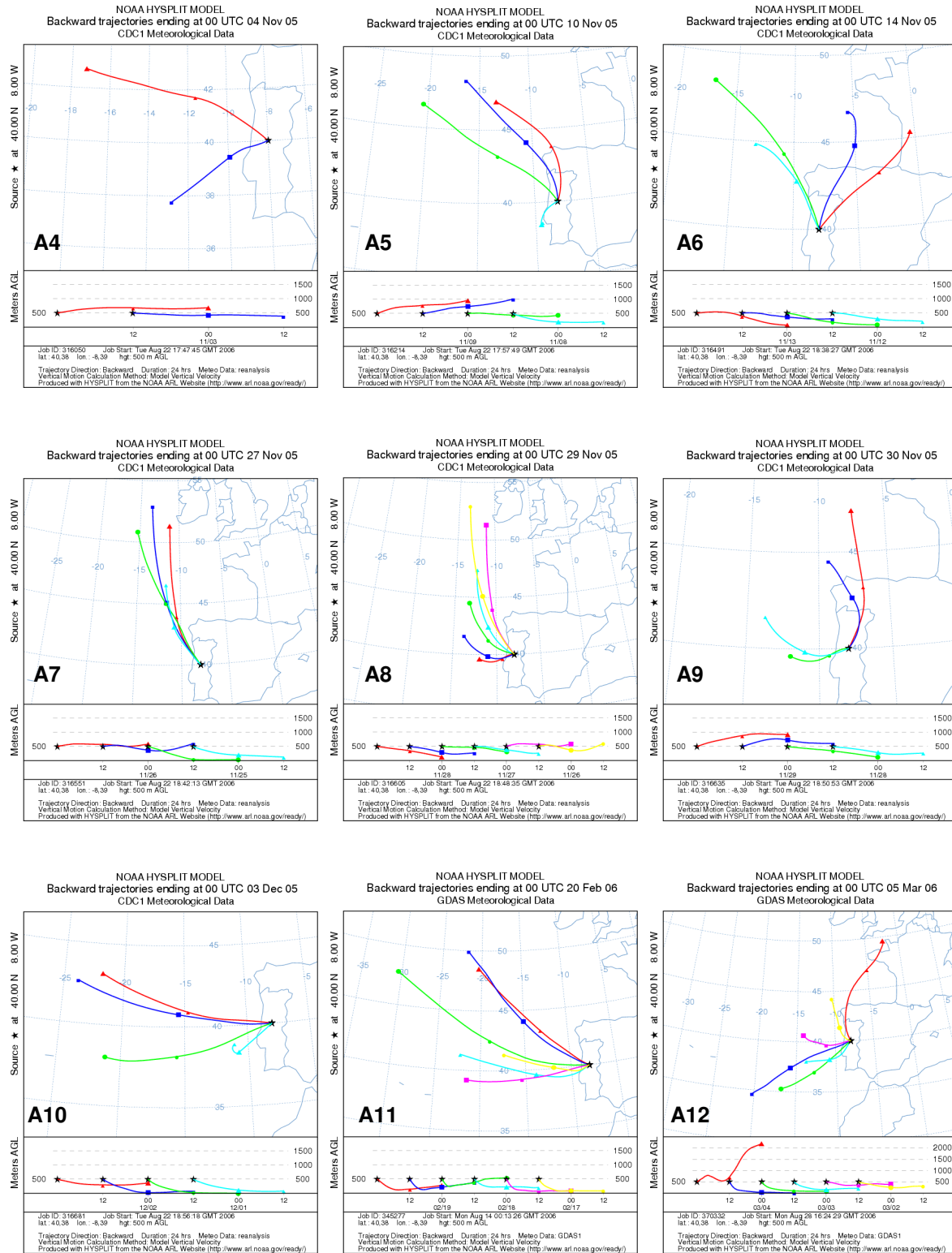


Figura 2.7 Trajectórias das massas de ar em períodos de 24 horas, registadas em intervalos de tempo de 12 horas e a três altitudes diferentes (500, 1000 e 1500 metros), que ocorreram durante as amostragens para cada uma das amostras de água da chuva (continuação).

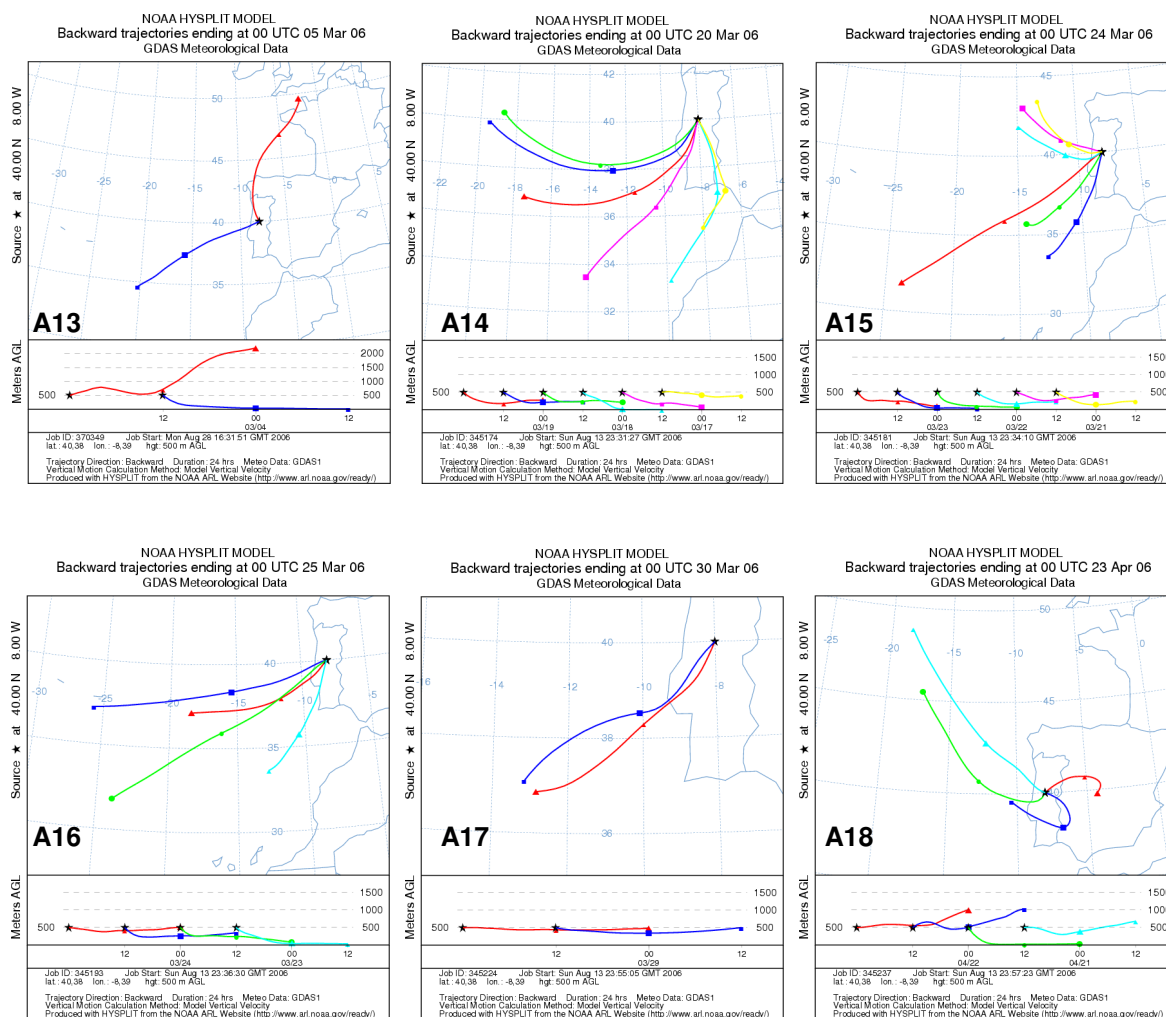


Figura 2.7 Trajectórias das massas de ar em períodos de 24 horas, registadas em intervalos de tempo de 12 horas e a três altitudes diferentes (500, 1000 e 1500 metros), que ocorreram durante as amostragens para cada uma das amostras de água da chuva (continuação).

As trajectórias das massas de ar apresentadas na Figura 2.7 mostraram que as massas de ar associadas aos eventos de precipitação tiveram todas origem marítima, ou seja, no Atlântico. No entanto, as amostras A5 e A6 estiveram associadas a massas de ar com trajectórias que passaram pela Galiza, enquanto A18 esteve associada a massas de ar que passaram pelo Alentejo e SW de Espanha. Estes dados estão de acordo com o obtido por Pío *et al.* (1991), que mostrou que cerca de 80% da chuva em Aveiro estava associada a massas de ar com origem no Atlântico e que menos de 5% estava associado a massas de ar oriundas de leste de Portugal.

Tendo em conta as baixas concentrações de DOC nas amostras de água da chuva e na tentativa de se aplicarem técnicas analíticas avançadas, as amostras foram agrupadas de acordo com idênticas condições meteorológicas: temperatura, humidade relativa e direcção do vento. Como apenas as amostras A1-A10 puderam ser utilizadas na caracterização orgânica das águas da chuva, os grupos foram formados com as amostras concentradas e são os seguintes: A1 e A3 (S-SW); A2, A4, A5 e A10 (SW-NW); A6 e A7 (NW-NE); A8 e A9 (E-S).

3. Caracterização espectroscópica dos compostos solúveis em água da chuva

3.1. Introdução

O conhecimento da composição química da água da chuva é incompleto e muitas vezes inconsistente. Muitos estudos centraram-se na procura de compostos específicos presentes em quantidades vestigiais, mas pouco é ainda conhecido acerca das características estruturais genéricas da maioria dos compostos solúveis em água da chuva.

A composição química, a estrutura e os grupos funcionais dependem da origem da água da chuva e o conhecimento das suas propriedades permitirá prever o comportamento e a influência da matéria orgânica natural das águas da chuva nos ecossistemas terrestres e aquáticos.

Neste capítulo serão utilizadas as técnicas espectroscópicas de Ultravioleta-Visível (UV-Vis) e de Fluorescência Molecular Tridimensional (FM-3D) para caracterização espectroscópica dos compostos solúveis na água da chuva de Aveiro, e assim obter pistas quanto à sua caracterização estrutural. A técnica FM-3D permite construir uma matrix de fluorescência para as amostras de água da chuva por determinação sequencial e simultânea de três parâmetros: comprimento de onda de excitação, comprimento de onda de emissão e intensidade de fluorescência. Esta técnica fornece informações importantes da natureza química dos compostos solúveis em água da chuva como função da intensidade de fluorescência e dos grupos funcionais fluorescentes. A espectroscopia de UV-Vis tem também uma função essencial no estudo dos solutos da água da chuva. Será efectuada, ainda neste capítulo, uma comparação

dos dados espectroscópicos obtidos para as amostras de água da chuva antes e após o processo de concentração por liofilização ou evaporação a 30°.

3.2. Componente experimental

3.2.1. Espectroscopia de Ultravioleta-Visível (UV-Vis)

Os espectros de UV-VIS foram adquiridos na região entre os 200 a 500 nm, utilizando para tal um espectrofotômetro da Shimadzu, modelo UV 2101 PC e células de quartzo, com percursos ópticos de 1 cm, 2 cm, 5 cm e 10 cm, dependendo da absorvância das soluções. Foi utilizada água ultrapura para efectuar os brancos.

3.2.2. Espectroscopia de Fluorescência Molecular Tridimensional (FM-3D)

Os espectros de fluorescência FM-3D foram obtidos com um espectrofotômetro Jasco Model FP-770, utilizando uma célula de quartzo de 1 cm de percurso óptico e foram efectuadas diluições das amostras, com água ultrapura, sempre que necessário. A aquisição dos espectros envolveu o varrimento e o registo de 19 espectros de emissão individuais dos 230 aos 510 nm de comprimento de onda, com incrementos sequenciais de 10 nm para os comprimentos de onda de excitação entre os 210 e os 400 nm. Os espectros foram registados com uma velocidade de varrimento de 100 nm.min⁻¹ usando larguras de fendas de emissão e excitação de 10 nm. Foi utilizada água ultrapura como branco para subtrair do sinal da amostra.

Os espectros síncronos e os espectros de emissão apresentados neste trabalho foram obtidos a partir dos perfis de fluorescência FM-3D. Em particular, os espectros síncronos com $\Delta\lambda$ de 70 nm e 130 nm foram obtidos a partir da equação matemática $\lambda_{\text{emissão}} = \lambda_{\text{excitação}} + (\Delta\lambda \text{ dos perfis FM-3D})$.

3.3. Resultados e discussão

3.3.1. Espectroscopia de UV-Vis das amostras não concentradas de água da chuva

Os espectros de UV-Vis que se obtiveram para as amostras de água da chuva A1-A10 não concentradas, ou seja, imediatamente após recolha, estão apresentados na Figura 3.1. Estes, encontram-se agrupados de acordo com condições meteorológicas semelhantes, conforme referido anteriormente no ponto 2.3. Para comparação dos espectros de UV-Vis das amostras, estes foram normalizados com os respectivos conteúdos de DOC e com o percurso óptico utilizado. Assim, os espectros são apresentados sob a forma de absorptividade específica (ϵ , $\text{g}^{-1}\text{C} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$) *versus* comprimento de onda (λ , nm).

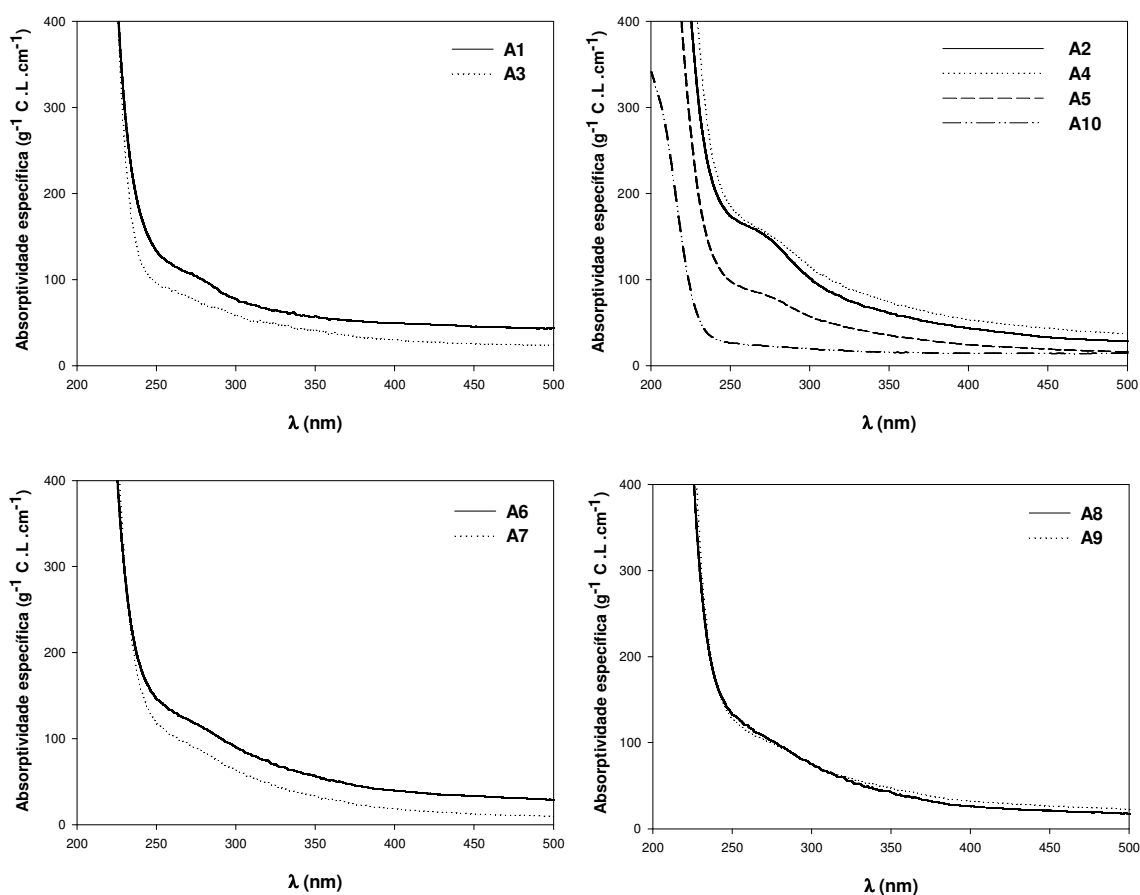


Figura 3.1 Espectros de UV-Vis (absorptividade específica (ϵ , $\text{g}^{-1}\text{C} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$) *versus* comprimento de onda (λ , nm)) das amostras de água da chuva.

Por observação dos espectros de UV-Vis das amostras de água da chuva pode verificar-se que a absorptividade específica diminui uniformemente com o aumento do comprimento de onda, sendo esta tendência característica dos espectros de substâncias húmicas naturais (Senesi *et al.*, 1989). Pode ainda verificar-se que os espectros das amostras A1, A2, A4 e A5 apresentam um nítido ombro na região entre os 250 nm e os 300 nm, tendo estes sido comprovados com a execução da primeira derivada, conforme se exemplifica na Figura 3.2 para a amostra de água da chuva A2. A absorvância nesta região do espectro é normalmente atribuída a transições electrónicas $\pi-\pi^*$ de estruturas insaturadas (Chin *et al.*, 1994; Peuravuori & Pihlaja, 1997).

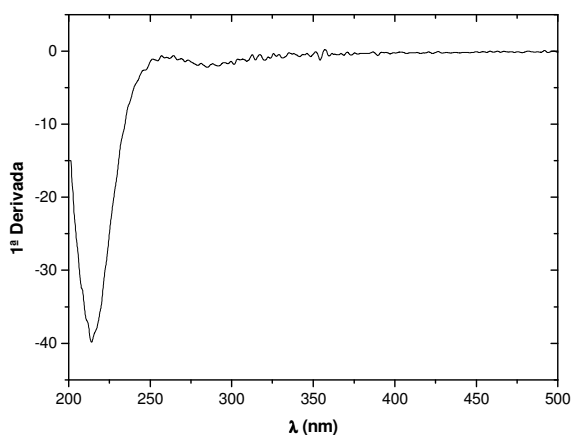


Figura 3.2 Primeira derivada da absorptividade específica (ϵ , $\text{g}^{-1}\text{C} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$) *versus* comprimento de onda (λ , nm) da amostra de água da chuva A2.

A informação que se obtém acerca das características estruturais da matéria orgânica solúvel em água da chuva a partir dos espectros de UV-Vis apresentados na Figura 3.1 é muito reduzida. Contudo, poderá ser possível retirar informações qualitativas com base na avaliação de determinados parâmetros calculados a partir dos espectros de UV-Vis. Estudos efectuados com substâncias húmicas naturais, relacionam os valores da razão E_{250}/E_{365} (absorvâncias a 250 nm e a 365 nm) com o tamanho molecular e a aromaticidade, tendo-se verificado que valores de E_{250}/E_{365} maiores correspondem a substâncias húmicas com menores tamanhos moleculares e menor aromaticidade (Peuravuori & Pihlaja, 1997; Duarte *et al.*, 2003).

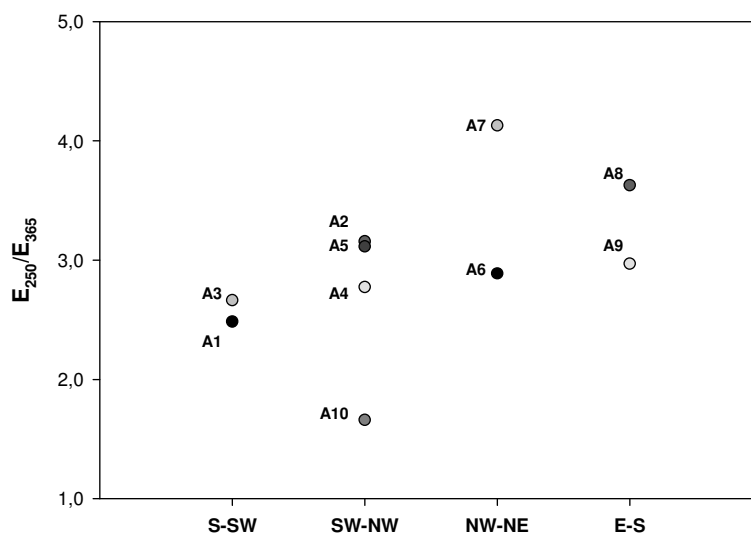


Figura 3.3 Razão E_{250}/E_{365} das amostras de água da chuva.

Na Figura 3.3 estão representados os valores obtidos para as razões E_{250}/E_{365} das amostras de água da chuva e estão apresentados em grupos, estes formados a partir das condições meteorológicas semelhantes. Como se pode observar, os valores das razões E_{250}/E_{365} das amostras do grupo S-SW, são inferiores aos das restantes amostras, com excepção da amostra A10, indiciando, por comparação, a presença de compostos de maiores tamanhos moleculares e maior aromaticidade. Por sua vez, os valores das razões E_{250}/E_{365} de A6 e A9 dos grupos NW-NE e E-S, respectivamente, são próximos, indicando que as amostras contêm cromóforos cuja natureza é semelhante, enquanto os valores das razões E_{250}/E_{365} de A7 e A8 aumentam. Assim, verifica-se a mesma tendência para as amostras dos grupos de NW-NE e E-S, isto é, a tendência para a presença de compostos com menores tamanhos moleculares e menor aromaticidade. Os valores das razões E_{250}/E_{365} obtidos para as amostras A2 e A5 do grupo SW-NW são bastante próximos, enquanto os de A4 e A10 tendem a diminuir. O valor bastante mais baixo da razão E_{250}/E_{365} de A10 poderá ser justificado por uma série de fenómenos dos quais se destacam a contribuição de diferentes tipos de cromóforos, a natureza dos grupos substituintes em estruturas do tipo $-R_1CH=CHR_2-$ ou mesmo o efeito do tamanho molecular da matéria orgânica (Duarte, 2006).

Outro parâmetro utilizado para avaliação da percentagem de aromaticidade e do tamanho molecular da matéria orgânica em amostras de águas naturais, tem sido a absorptividade específica (ϵ , $\text{g}^{-1}\text{C} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$) a 280 nm (Chin *et al.*, 1994; Peuravuori & Pihlaja, 1997). A absorvância na região dos 280 nm é normalmente atribuída a transições $\pi-\pi^*$ de estruturas aromáticas como substâncias fenólicas, ácido benzóico, derivados de anilinas, polienos e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (Chin *et al.*, 1994; Peuravuori & Pihlaja, 1997), enquanto que a comprimentos de onda mais baixos há o aumento exponencial da interferência de espécies inorgânicas.

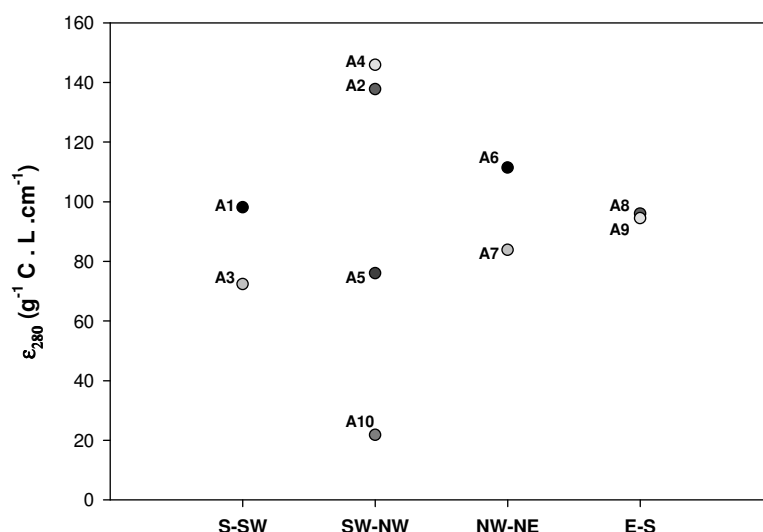


Figura 3.4 Absorptividade específica a 280 nm (ϵ , $\text{g}^{-1}\text{C} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$) das amostras de água da chuva e seus respectivos grupos.

Na Figura 3.4 encontra-se representada a absorptividade específica a 280 nm para as amostras de água da chuva e estas estão apresentadas também em grupos formados a partir das condições meteorológicas semelhantes. Como se pode observar, as amostras A1, A3, A5, A6, A7, A8 e A9 apresentam valores de absorptividade específica a 280 nm relativamente próximos, indicando um conteúdo em estruturas aromáticas semelhante. Quanto às amostras A2 e A4, estas apresentam valores de absorptividade específica a 280 nm muito superiores às restantes, indiciando um teor superior de estruturas aromáticas, enquanto a

amostra A10 apresenta um valor muito baixo, evidenciando precisamente o contrário.

Por comparação das Figuras 3.4 e 3.5, isto é, dos resultados das análises relativas às razões de E_{250}/E_{365} e da absorptividade específica a 280 nm para as amostras de água da chuva, pode verificar-se que existem algumas incompatibilidades. Por exemplo, a amostra A10 cuja razão E_{250}/E_{365} indica que a amostra contém um maior teor em compostos aromáticos relativamente às restantes amostras, enquanto que o valor relativo da absorptividade específica a 280 nm indica o contrário. Isto poderá significar que algum dos indicadores não é o mais apropriado para averiguar o grau de aromaticidade nas amostras de água da chuva. Tendo em conta que a absorptividade específica a 280 nm é um parâmetro de comparação que considera apenas um comprimento de onda, é assim um indicador com valores absolutos e por isso mais apropriado para o caso das amostras de água da chuva.

3.3.2. Espectroscopia de FM-3D das amostras não concentradas de água da chuva

Foram efectuados espectros FM-3D para todas as amostras de água da chuva e para eliminar os efeitos de concentração, cada um dos espectros foi normalizado para o conteúdo de DOC da respectiva amostra. Estes estão apresentados nas Figura 3.5 sob a forma de intensidade específica de fluorescência ($\text{g}^{-1}\text{C} \cdot \text{L}$) *versus* $\lambda_{\text{emissão}}$ (nm) *versus* $\lambda_{\text{excitação}}$ (nm).

Por observação dos espectros FM-3D das amostras de água da chuva, verifica-se que todos eles apresentam seis bandas fluorescentes, indicando assim a presença de seis espécies de fluoróforos, nos seguintes $\lambda_{\text{excitação}}/\lambda_{\text{emissão}}$: $\approx 220/410$ nm (designada por γ); $\approx 285/410$ nm (designada por β); $\approx 340/410$ nm (designada por α); $\approx 230/350$ nm (designada por ζ); $\approx 280/340$ nm (designada por δ); e $\approx 220/300$ nm (designada por η).

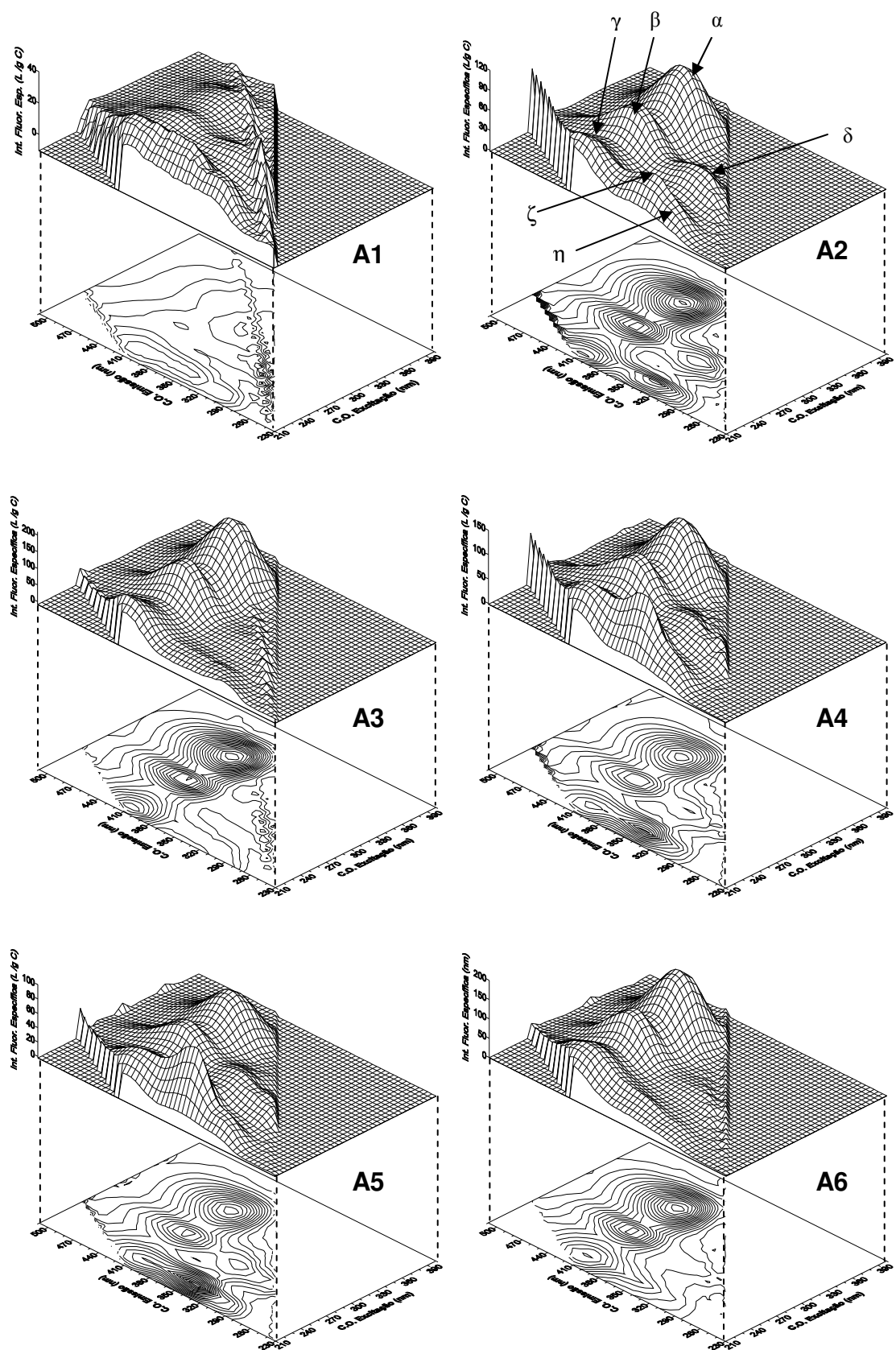


Figura 3.5 Espectros de FM-3D e respectivas projecções bidimensionais das amostras não concentradas de água da chuva.

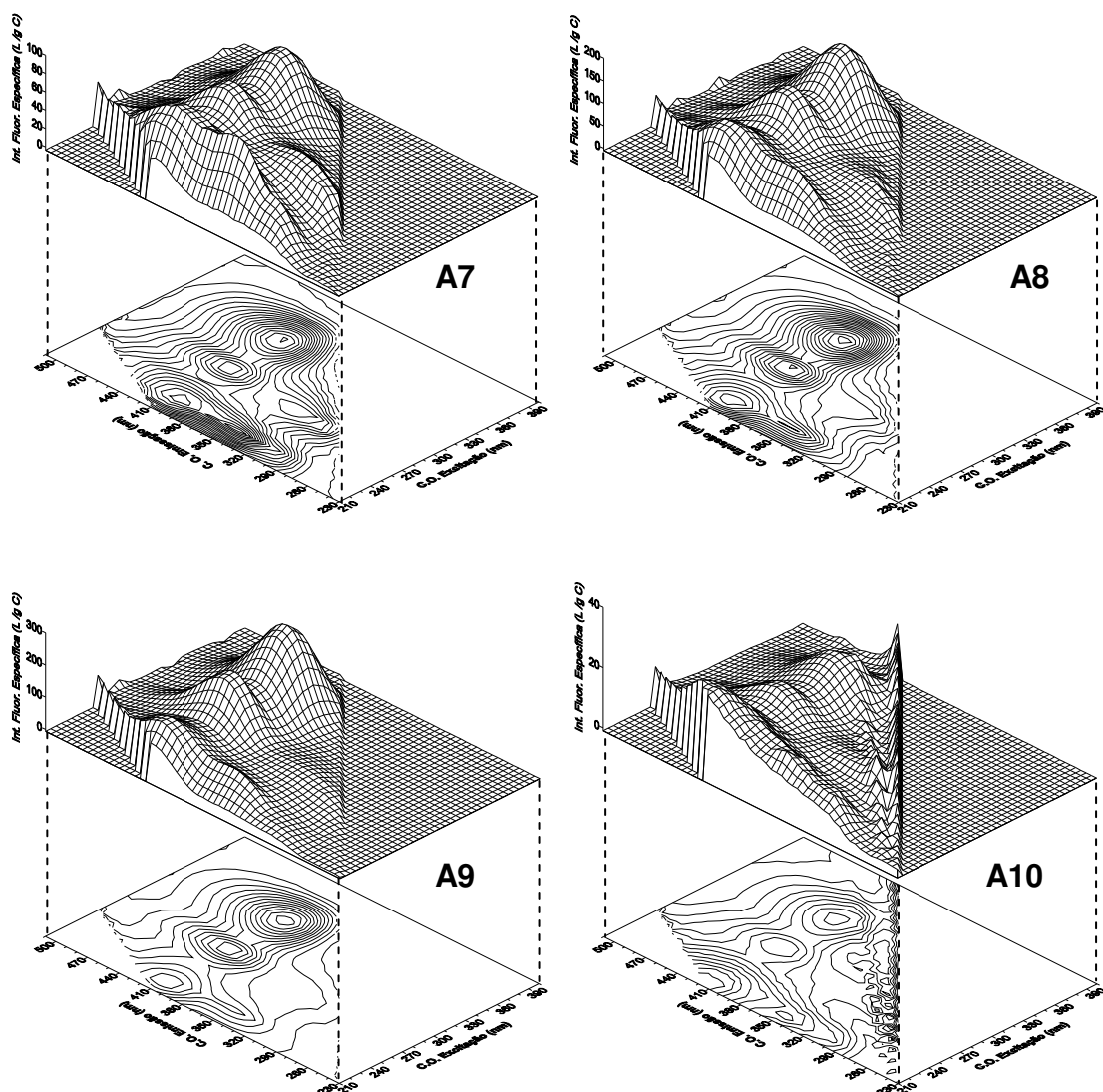


Figura 3.5 Espectros de FM-3D e respectivas projecções bidimensionais das amostras não concentradas de água da chuva (continuação).

A variabilidade de bandas observadas nos espectros FM-3D das amostras de água da chuva, reflectem as propriedades fluorescentes dos constituintes das mesmas, evidenciando uma mistura de fluoróforos. O número de fluoróforos presentes e as suas características individuais não podem ser conhecidos apenas por esta técnica espectroscópica, mas no entanto as bandas podem ser relacionadas com outras cujos componentes exibem máximos de excitação e emissão semelhantes.

A banda γ ($\lambda_{\text{excitação}}/\lambda_{\text{emissão}} \approx 220/410$ nm) tem sido encontrada em espectros FM-3D de matéria orgânica de diferentes ambientes aquáticos, estando esta associada à presença de compostos do tipo húmico (Coble, 1996; Patel-Sorrentino *et al.*, 2002; Yamashita & Tanoue, 2003; Burdige *et al.*, 2004; Zepp *et al.*, 2004). Esta banda foi também identificada, por McKnight *et al.* (2001), em espectros de FM-3D de ácidos fúlvicos aquáticos com influência terrestre e derivados de actividade microbiana. Duarte *et al.* (2004) também encontrou esta banda em amostras de aerossóis atmosféricos e foi atribuída a compostos do tipo húmico.

A espécie de fluoróforos β ($\lambda_{\text{excitação}}/\lambda_{\text{emissão}} \approx 285/410$ nm) tem sido encontrada em espectros de FM-3D de diferentes ambientes aquáticos, estando associada à presença de substâncias do tipo húmico com origem marinha (Coble, 1996; Zepp *et al.*, 2004).

A banda α ($\lambda_{\text{excitação}}/\lambda_{\text{emissão}} \approx 340/410$ nm) também tem sido encontrada em espectros FM-3D da matéria orgânica de diferentes meios aquáticos, estando associada à presença de compostos do tipo húmico (Coble, 1996; Patel-Sorrentino *et al.*, 2002; Yamashita & Tanoue, 2003; Burdige *et al.*, 2004; Zepp *et al.*, 2004). Esta banda também surgiu em espectros FM-3D de amostras que continham algas, produtos extracelulares, e também em ácidos húmicos e fúlvicos de meios aquáticos (Her *et al.*, 2003). Baker (2005) também observou esta banda em amostras aquáticas e atribui-a à fluorescência de substâncias do tipo fúlvico.

Burdige *et al.* (2004) identificaram em espectros de FM-3D de matéria orgânica de águas intersticiais de sedimentos marinhos, um pico na mesma gama do pico ζ ($\lambda_{\text{excitação}}/\lambda_{\text{emissão}} \approx 230/350$ nm), tendo sido este atribuído à fluorescência de compostos como o triptofano e a tirosina. Os mesmos autores confirmam, ainda, que os mesmos compostos exibem um segundo sinal de fluorescência localizado na gama do pico δ ($\lambda_{\text{excitação}}/\lambda_{\text{emissão}} \approx 280/340$ nm). Este segundo sinal foi também identificado por outros autores em espectros de FM-3D de matéria orgânica de diferentes ambientes aquáticos (Coble, 1996; Baker *et al.*, 2003; Zepp

et al. 2004) e também em amostras de aerossóis atmosféricos (Duarte *et al.*, 2004).

Relativamente ao pico η ($\lambda_{\text{excitação}}/\lambda_{\text{emissão}} \approx 230/300$ nm), este foi encontrado em meios aquáticos, estando associado à fluorescência de compostos como a tirosina (Baker *et al.*, 2004).

Nas amostras de água da chuva os máximos das bandas α , β e γ apresentam um ligeiro desvio para menores comprimentos de onda de emissão, relativamente aos referenciados na bibliografia e referidos anteriormente, o que provavelmente se deve a um aumento da diferença de energia entre cada estado fundamental e os primeiros estados excitados. As mudanças estruturais resultantes do desvio da emissão para menores comprimentos de onda incluem: redução na extensão do sistema π -electrão, tais como uma diminuição no número de anéis aromáticos, redução das ligações conjugadas na estrutura da cadeia ou conversão do sistema de anel linear para um sistema de anel não-linear; e eliminação de certos grupos funcionais tais como carbonilo, hidroxilo e amina (Coble, 1996; Burdige *et al.*, 2004). Assim, os dados de fluorescência obtidos para as amostras de águas da chuva indicam que estas apresentam composições com um baixo conteúdo em estruturas aromáticas, em ligações insaturadas e em grupos funcionais como carbonilo, hidroxilo e amina.

3.3.3. Espectroscopia de UV-Vis das amostras concentradas de água da chuva

Os espectros de UV-Vis que se obtiveram para as amostras de água da chuva concentradas são os apresentados na Figura 3.6. Estes, encontram-se agrupados de acordo com as condições meteorológicas, como referido já anteriormente. Para comparação dos espectros de UV-Vis das amostras, estes foram normalizados com os respectivos conteúdos de DOC e com o percurso

óptico utilizado. Assim, os espectros são apresentados sob a forma de absorptividade específica (ϵ , $\text{g}^{-1}\text{C} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$) *versus* comprimento de onda (λ , nm).

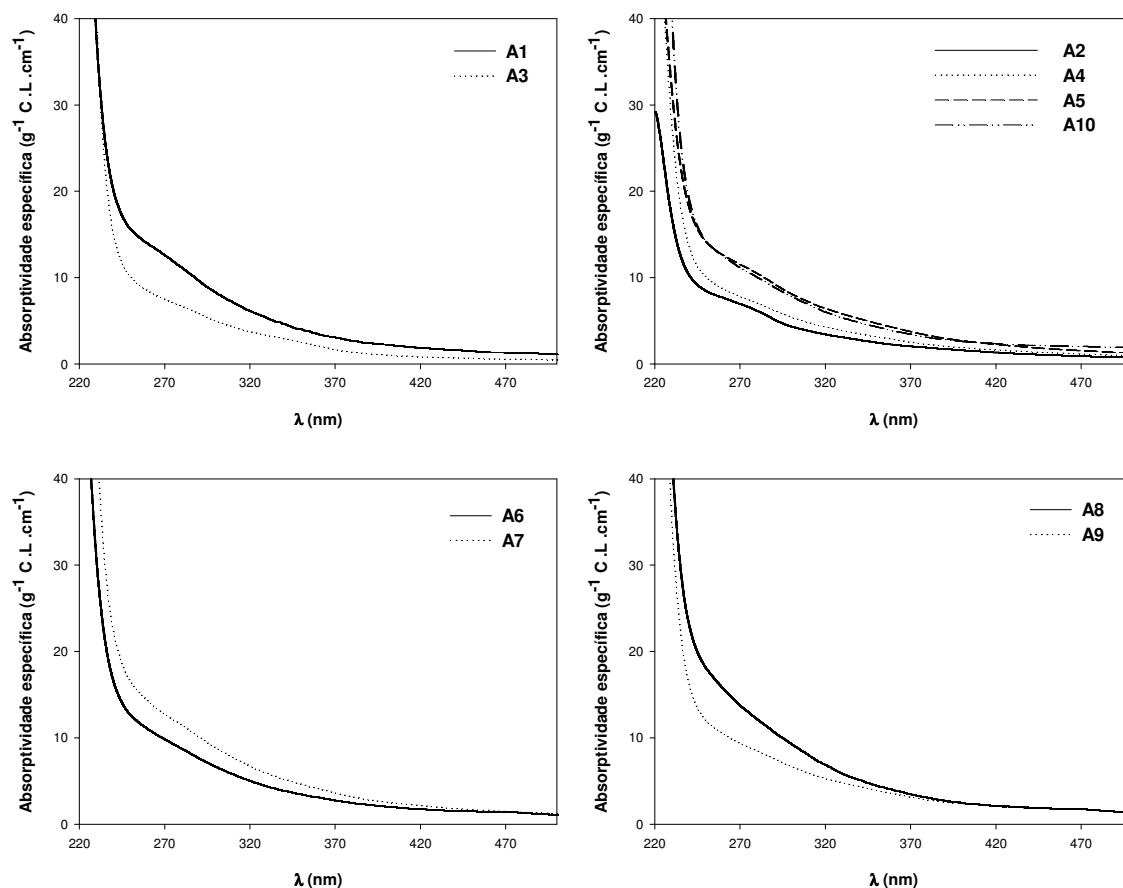


Figura 3.6 Espectros de UV-Vis (absorptividade específica (ϵ , $\text{g}^{-1}\text{C} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$) *versus* comprimento de onda (λ , nm)) das amostras de água da chuva concentradas.

Por observação dos espectros de UV-Vis das amostras de água da chuva concentradas pode verificar-se que a absorptividade específica diminui uniformemente com o aumento do comprimento de onda, como também já se tinha verificado para as amostras de água da chuva não concentradas, sendo esta tendência característica dos espectros de substâncias húmicas naturais (Senesi *et al.*, 1989). Pode ainda verificar-se que os espectros das amostras A1, A2, A4 e A5 concentradas continuam a apresentar um nítido ombro na região entre os 250 nm e os 300 nm, tendo sido comprovados com a execução de primeiras derivadas, tal como se exemplificou para as amostras não concentradas de água da chuva no ponto 3.3.1.

3.3.4. Espectroscopia de FM-3D das amostras concentradas de água da chuva

Também foram efectuados espectros FM-3D para todas as amostras de água da chuva concentradas e para eliminar os efeitos de concentração, cada um dos espectros foi normalizado para o conteúdo de DOC da respectiva amostra. Estes estão apresentados na Figura 3.7 sob a forma de intensidade específica de fluorescência ($\text{g}^{-1}\text{C} \cdot \text{L}$) *versus* $\lambda_{\text{emissão}}$ (nm) *versus* $\lambda_{\text{excitação}}$ (nm).

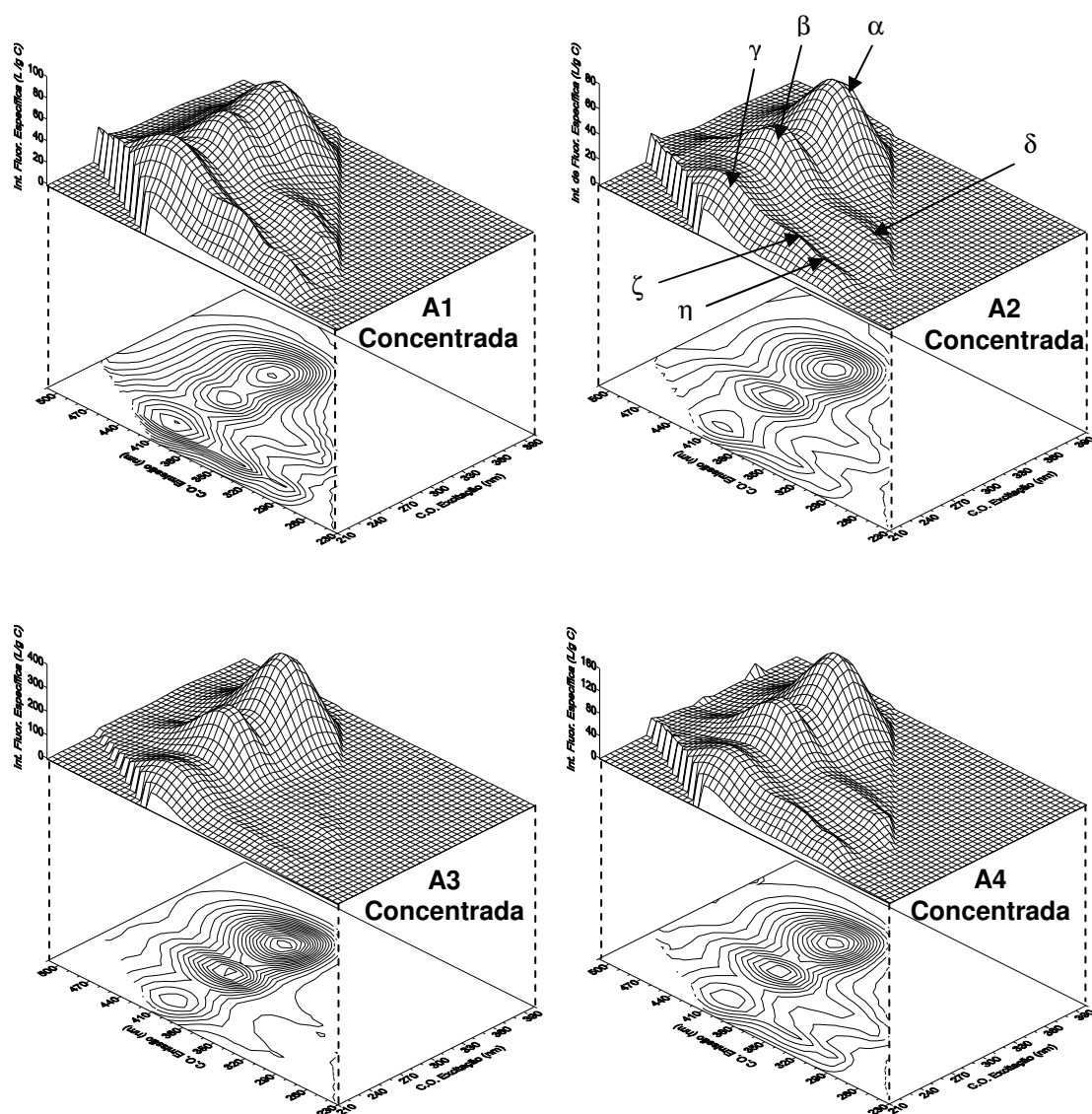


Figura 3.7 Espectros de FM-3D e respectivas projecções bidimensionais das amostras de água da chuva concentradas.

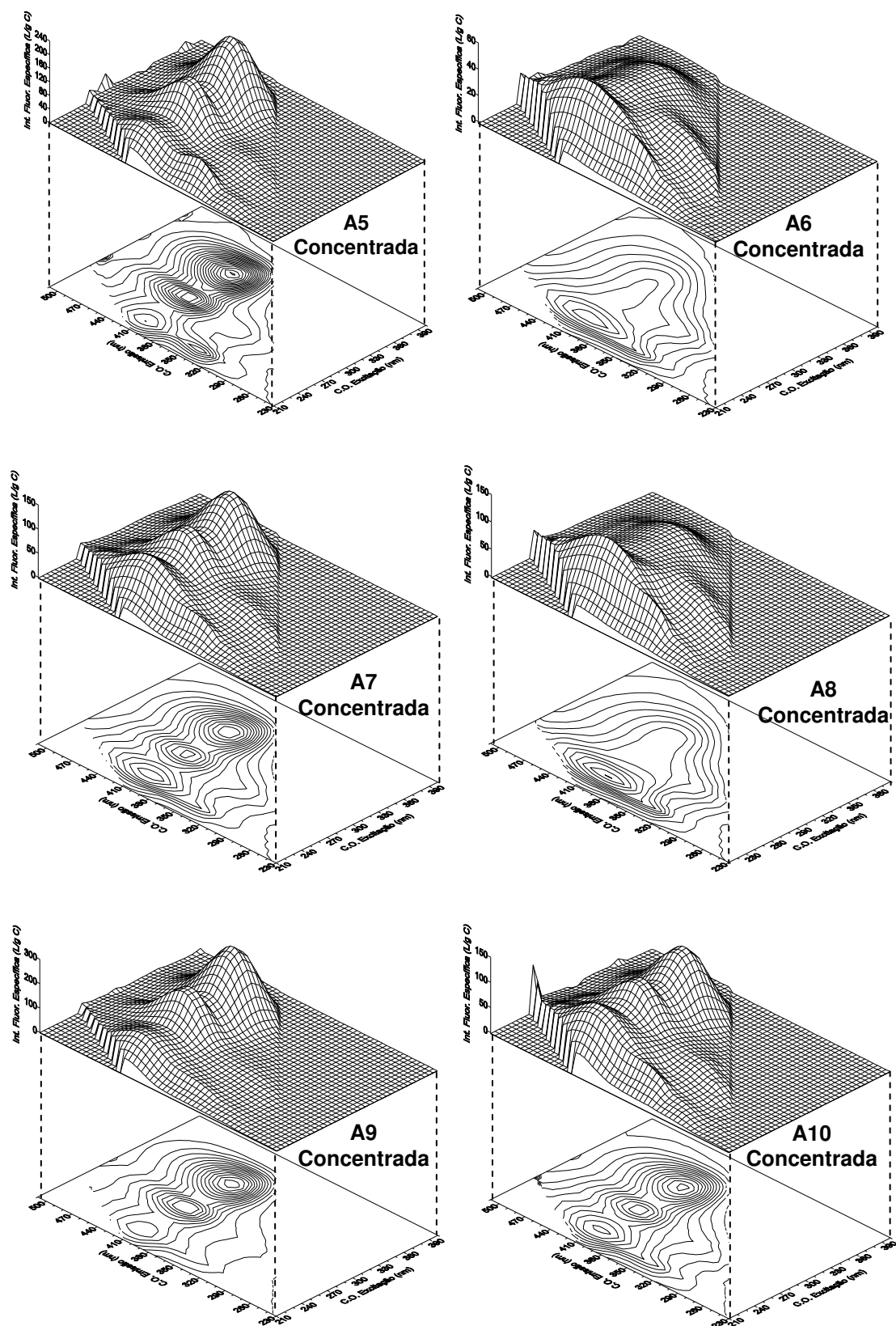


Figura 3.7 Espectros de FM-3D e respectivas projecções bidimensionais das amostras de água da chuva concentradas (continuação).

Por observação dos espectros FM-3D das amostras de água da chuva concentradas, e tal como esperado, verifica-se que todos eles mantiveram as mesmas seis bandas fluorescentes que os espectros obtidos para as amostras de água da chuva originais. Estas bandas surgem, portanto, nos seguintes $\lambda_{\text{excitação}}/\lambda_{\text{emissão}}$: $\approx 230/410$ nm (designada por γ); $\approx 285/410$ nm (designada por β); $\approx 340/410$ nm (designada por α); $\approx 230/350$ nm (designada por ζ); $\approx 280/340$ nm (designada por δ); e $\approx 230/300$ nm (designada por η).

3.3.5. Comparação entre as amostras de água da chuva não concentradas e concentradas

As amostras de água da chuva foram sujeitas a um processo de concentração, como foi referido no ponto 2.2, quer por utilização do evaporador rotativo quer por liofilização. Foram determinadas as percentagens de recuperação no processo de concentração, utilizando os valores do DOC e da absorvância a 250 nm, estando estes apresentados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 Percentagens de recuperação do DOC e UV_{250} no processo de concentração das amostras por evaporação e liofilização.

Amostra	% Recuperação	% Recuperação
	DOC	UV_{250}
A1	35,2	41,1
A2	97,4	51,7
A3	38,8	40,8
A4	60,7	32,9
A5	26,8	38,6
A6	66,0	56,9
A7	49,1	69,6
A8	44,3	60,3
A9	71,4	67,4
A10	10,4	49,0

Verifica-se que as percentagens de recuperação no processo de concentração tendo em conta o DOC se encontram entre os 10% e os 97%, enquanto que para a absorvância a 250 nm se situam entre os 33% e os 69%. Estes resultados mostram que na maioria dos casos existe uma parte substancial

da matéria orgânica, medida quer como DOC quer como absorvância a 250 nm, que se perde durante o processo de concentração.

Como foi já referido anteriormente, não se verificaram diferenças significativas entre os espectros de UV-Vis das amostras de água da chuva antes e após o processo de concentração. No entanto, ao comparar os espectros FM-3D de fluorescência obtidos para as amostras concentradas e não concentradas de água da chuva identificam-se algumas diferenças. Como a localização das bandas de fluorescência é a mesma quer para as amostras originais quer para as amostras concentradas, optou-se por apresentar espectros de fluorescência síncronos e de excitação e deste modo estabelecer comparações. Como a diferença entre os comprimentos de onda de emissão e de excitação para as bandas α e β são cerca de 70 e 130 nm, respectivamente, e como com o $\Delta\lambda$ de 70 nm se atravessa também as bandas δ e η , e com o $\Delta\lambda$ de 130 nm se atravessa a banda ζ , optou-se por utilizar espectros síncronos com estes $\Delta\lambda$. Nas Figuras 3.8 e 3.9 apresentam-se os espectros de fluorescência síncronos com $\Delta\lambda$ de 70 nm e 130 nm, respectivamente, quer das amostras de água da chuva não concentradas quer das amostras concentradas, agrupadas de acordo com as condições meteorológicas. Os espectros são apresentados sob a forma de intensidade específica de fluorescência ($\text{g}^{-1}\text{C} \cdot \text{L}$) versus $\lambda_{\text{excitação}}$ (nm).

Por observação dos espectros de fluorescência síncronos de $\Delta\lambda$ de 70 nm, confirma-se a presença de três bandas, já mencionadas em FM-3D como sendo η , δ e α , nos comprimentos de onda de excitação de 230, 280 e 340 nm, respectivamente. Em ambos os espectros síncronos, quer das amostras não concentradas quer das amostras concentradas, verifica-se que as intensidades de fluorescência específica das referidas bandas aumentam com o aumento do $\lambda_{\text{excitação}}$, com excepção da amostra A1 não concentrada em que se verifica exactamente o contrário. Este facto poderá querer dizer que a predominância relativa dos compostos do tipo α é superior aos do tipo δ e que por sua vez é superior aos do tipo η . Pode ainda verificar-se, que no processo de concentração das amostras, o aumento relativo da intensidade de cada uma das bandas não é proporcional à intensidade relativa das bandas nas amostras não concentradas.

Nos casos particulares das amostras A6 e A8 esta evidência torna-se ainda mais acentuada para as bandas α . Estes factos podem dever-se a que com o aumento da concentração da amostra pode ocorrer o denominado efeito de filtro interno. O efeito de filtro interno acontece quando a radiação é absorvida por moléculas na amostra antes de poder excitar as moléculas das espécies fluorescentes, quando as moléculas perdem energia por transferência não-radiactiva para outras moléculas (processo de “quenching”), e ainda quando a radiação emitida é absorvida antes de deixar a célula (processo de “auto-absorção”).

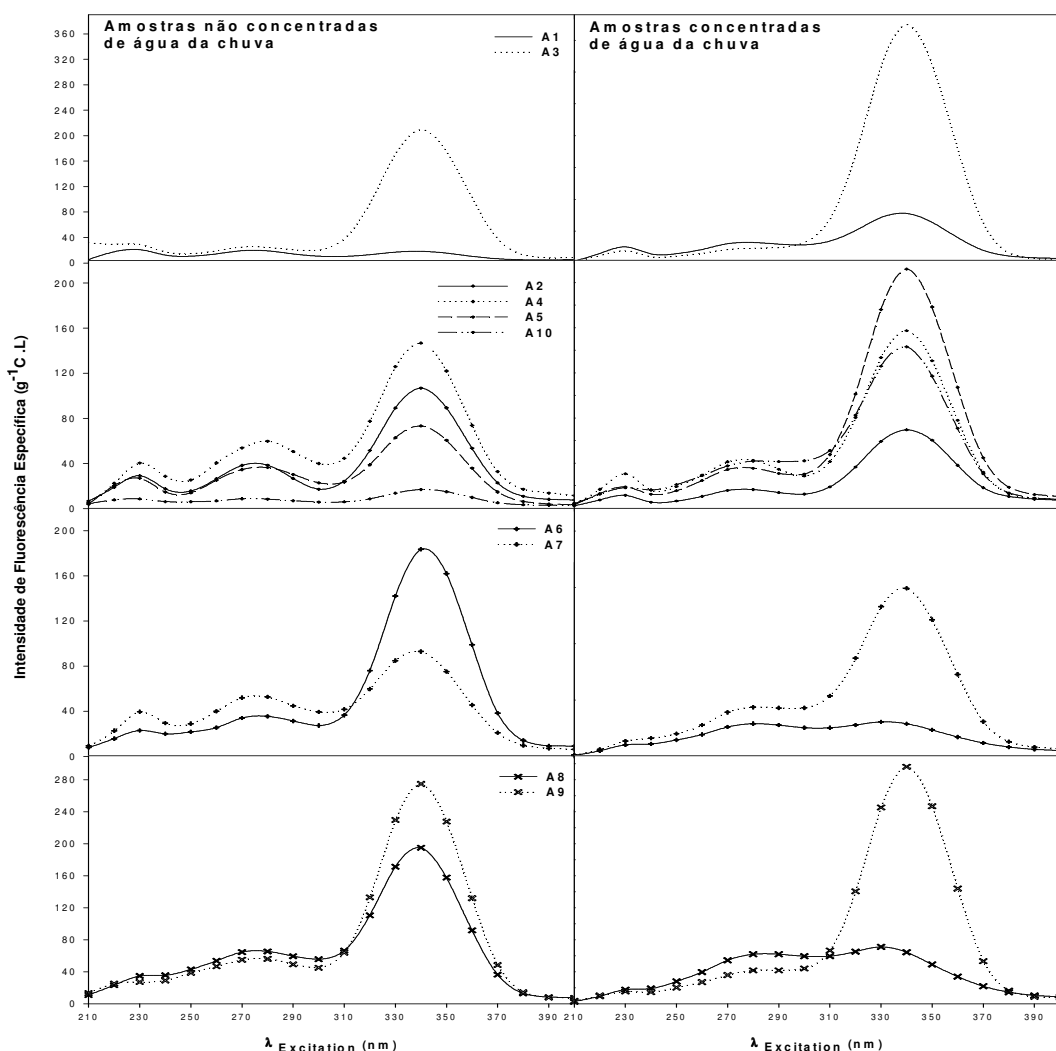


Figura 3.8 Espectros de fluorescência molecular síncronos, com $\Delta\lambda$ de 70 nm, das amostras de água da chuva não concentradas e concentradas.

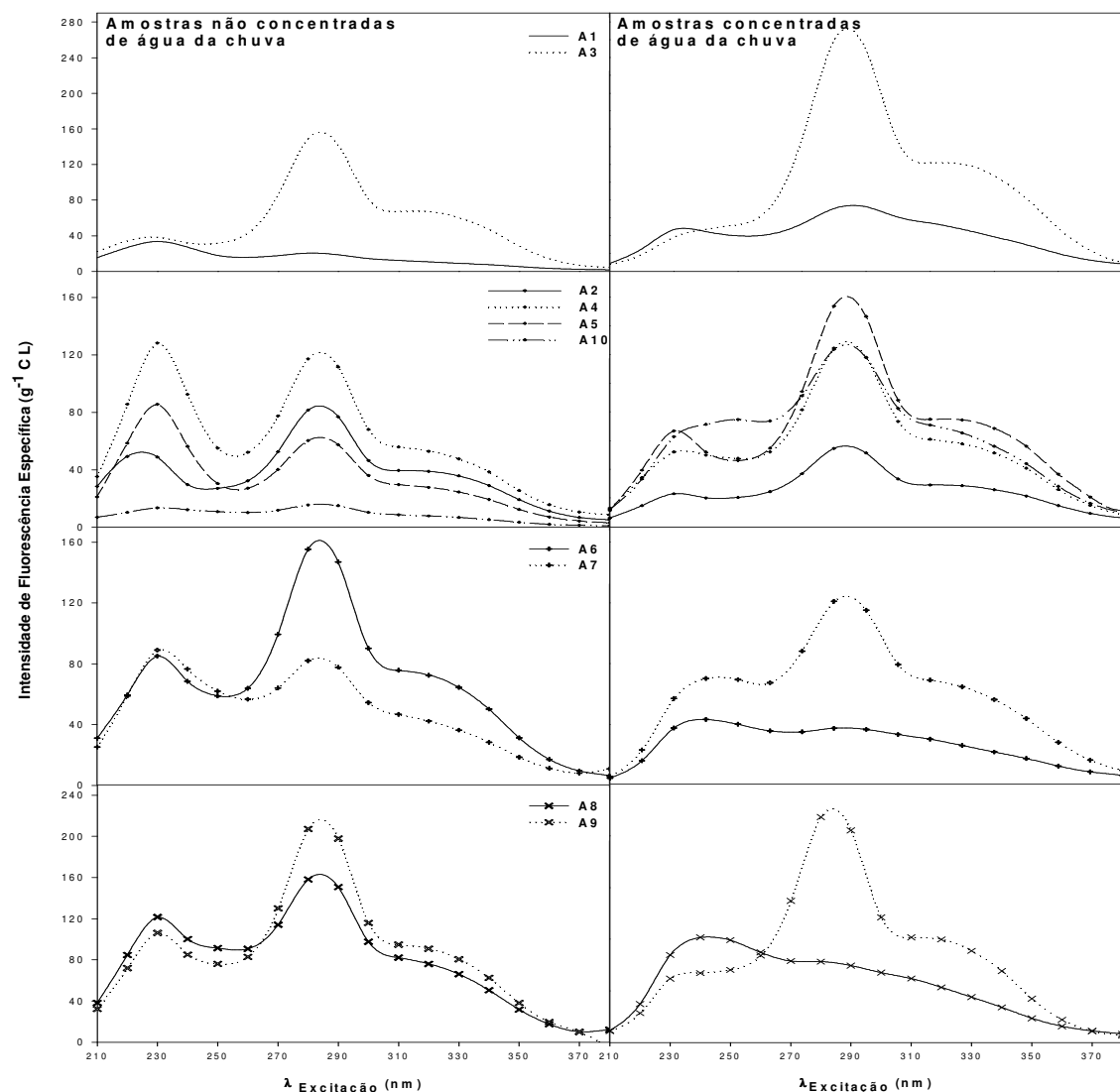


Figura 3.9 Espectros de fluorescência molecular síncronos, com $\Delta\lambda$ de 130 nm, das amostras de água da chuva não concentradas e concentradas.

Quanto aos espectros síncronos com $\Delta\lambda$ de 130 nm das amostras de água da chuva não concentradas, que se encontram na Figura 3.9, pode verificar-se que as amostras apresentam duas bandas nos comprimentos de onda de excitação de 230 e 285 nm, referidas como ζ e β nos espectros de FM-3D, e apresentam também um “ombro” relativo à banda α observada quer nos espectros FM-3D, quer nos espectros síncronos com $\Delta\lambda$ de 70 nm. As amostras A1, A4, A5 e A7 não concentradas apresentam uma intensidade relativa da banda ζ superior

à da banda β , verificando-se o contrário para as restantes amostras não-concentradas. Quanto às amostras concentradas, elas apresentam a banda β mais intensa que a banda ζ , com exceção das amostras A6 e A8. Estas diferenças de intensidades relativas das bandas das amostras concentradas relativamente às amostras não-concentradas podem dever-se, como já foi referido anteriormente, ao efeito de filtro interno. O aparecimento de uma pequena banda na amostra A10 concentrada no $\lambda_{\text{excitação}}$ de 250 nm, pode dever-se a uma distorção do espectro, devida possivelmente também ao efeito de filtro interno.

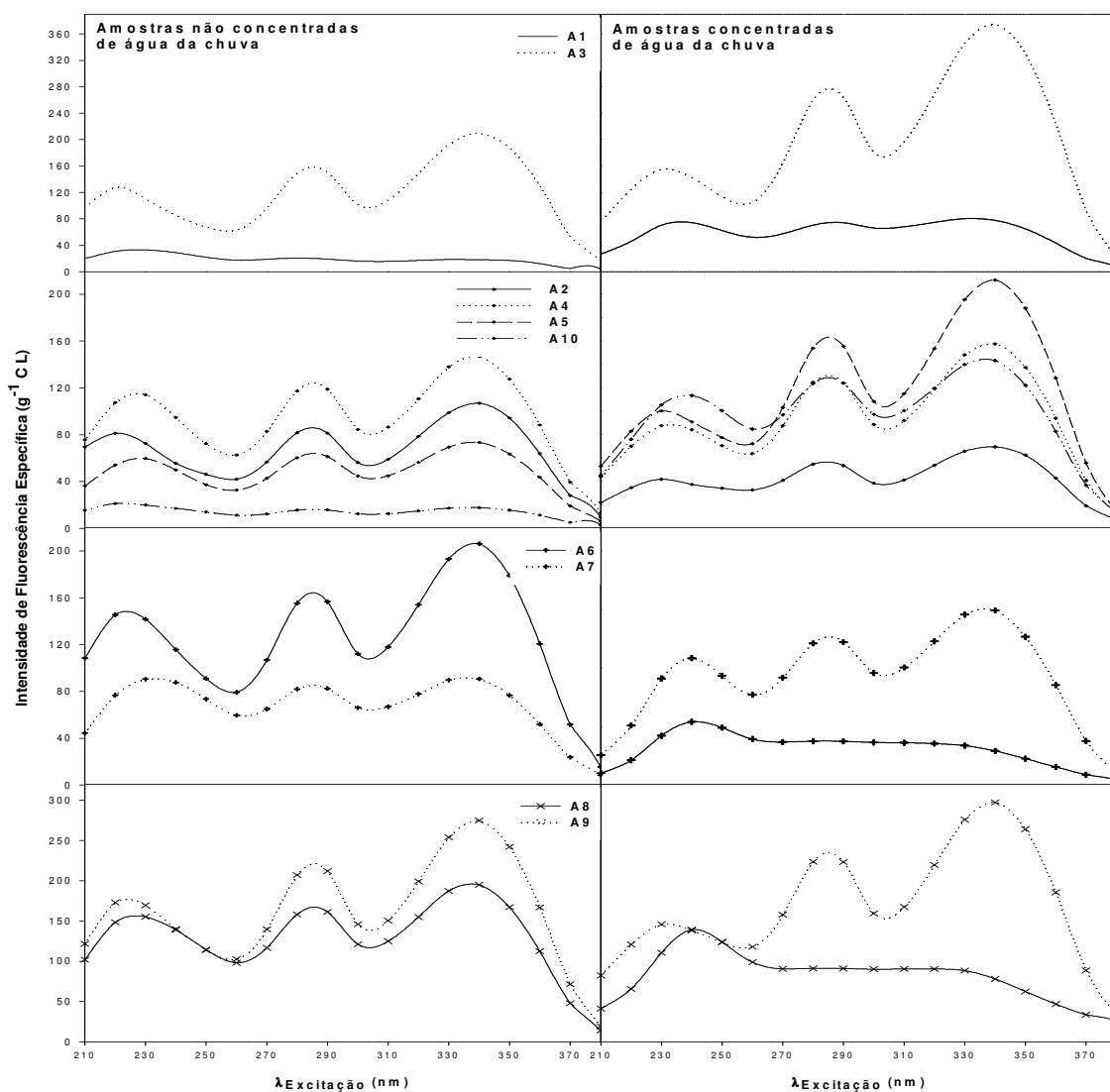


Figura 3.10 Espectros de fluorescência molecular de excitação, para $\lambda_{\text{emissão}}$ de 410 nm, das amostras não concentradas e concentradas de água da chuva.

Na Figura 3.10 apresentam-se os espectros de fluorescência molecular de excitação para o comprimento de onda de emissão de 410 nm, das amostras não concentradas e concentradas de água da chuva. As três bandas que se observam nos comprimentos de onda de excitação a cerca de 230 nm, 285 nm e 340 nm, foram referidas nos espectros de FM-3D como sendo γ , β , e α , respectivamente. Como se pode verificar pela análise dos gráficos, para o mesmo comprimento de onda de emissão (410 nm), as amostras apresentam de uma maneira geral espécies mais fluorescentes a maiores comprimentos de onda e menores níveis de energia, sugerindo a predominância de sistemas π -electrão de aromáticos conjugados com grupos dadores de electrões (Hautala *et al.*, 2000; Chen *et al.*, 2002). As excepções são as amostras A1 e A10 não-concentradas e A6 e A8 concentradas. As amostras A1 e A10 apresentam maior intensidade de fluorescência para menores comprimentos de onda, indicando a predominância de características estruturais mais simples, com baixo conteúdo em estruturas aromáticas e cromóforos conjugados, contendo substituintes dadores de electrões tais como grupos hidroxilo, metoxilo e amina (Hautala *et al.*, 2000; Chen *et al.*, 2002). Quanto às amostras A6 e a A8 concentradas se desviarem desta tendência e as bandas α nestas amostras se deslocarem ligeiramente para menores comprimentos de onda, assim como as intensidades relativas das bandas não aumentarem proporcionalmente, deve-se provavelmente ao efeito de filtro interno, como referido anteriormente.

3.4. Conclusões

As amostras de água da chuva utilizadas para o estudo da caracterização espectrofotométrica da água da chuva em Aveiro revelaram ter características semelhantes às das substâncias húmicas naturais. Quanto à averiguação da aromaticidade das amostras verificou-se que o parâmetro E_{250}/E_{365} não é apropriado para o caso das amostras de água da chuva, sendo o parâmetro ϵ_{280} o recomendado, embora tenha que ser comprovado com um maior número de amostras.

A presença de seis fluoróforos em amostras de água da chuva foi relatada pela primeira vez neste trabalho e são como que a primeira impressão digital registada para as amostras de água da chuva de Aveiro. Estes fluoróforos são essencialmente do tipo húmico e do tipo proteico. Os valores de $\Delta\lambda$ mais apropriados para a obtenção da maioria dos fluoróforos nos espectros de fluorescência síncronos foram determinados e são eles de 70 nm e 130 nm. A obtenção de espectros de excitação com $\lambda_{\text{emissão}}$ de 410 nm permite observar 3 bandas de fluoróforos importantes. Quaisquer que sejam as direcções do vento, surgiram sempre os mesmos fluoróforos, o que nesta fase indicia que a composição da água da chuva se deve essencialmente a fontes locais, e não a fontes transportadas pelo vento.

4. Isolamento da matéria orgânica da água da chuva utilizando as resinas XAD-8

4.1. Introdução

O significado químico e ambiental da água da chuva é dependente das limitações impostas pelos diversos processos de extracção, nomeadamente no caso da matéria orgânica. Na maioria dos estudos os processos de extracção aplicados para os compostos orgânicos assentam em pressupostos da existência de determinados compostos específicos, correndo o risco de se estar a proceder a uma caracterização química da matéria orgânica com base em resultados que não são mais que simples artefactos analíticos.

Das metodologias desenvolvidas para extracção e purificação da matéria orgânica, os polímeros adsorventes macroreticulares não iónicos, em particular a resina AmberliteTM XAD-8, constitui a metodologia mais utilizada (Malcolm, 1989; Peuravuori *et al.*, 1997; Peuravuori & Pihlaja, 1997; Zwiener *et al.*, 1999; Ma, 2001; Peuravuori *et al.*, 2001; Peuravuori *et al.*, 2002). A resina XAD-8 é constituída por polímeros de éster acrílico, com diâmetro médio de poro de 250 Å e área superficial de 140 m²/g (Rohm & Haas Co., Product Data Sheet, 1972). A Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas (sigla inglesa *IHSS*, “*International Humic Substances Society*”) também adoptou a utilização da resina XAD-8 como metodologia padrão para a extracção de substâncias húmicas de águas naturais. Esta metodologia assenta no princípio de que a pH≈2 a totalidade dos compostos orgânicos estão sob a forma protonada, e com o aumento da hidrofobicidade destes compostos é facilitada a sua adsorção na superfície dos polímeros da resina. Assim, esta metodologia em termos operacionais faz a

separação entre fracção hidrofóbica e hidrofílica (Thurman & Malcolm, 1981; Malcolm, 1989).

O mecanismo pelo qual os solutos orgânicos ficam adsorvidos nos polímeros das resinas XAD-8 não está ainda bem conhecido, admitindo-se no entanto que o processo envolva forças do tipo Van der Waals, destacando-se as ligações hidrofóbicas, as interacções dipolo-dipolo e ligações de hidrogénio (Rohm & Hass Co., Summary Bulletin, Setembro 1972).

A resina AmberliteTM XAD-8, da Rohm & Hass Co., foi substituída pela resina SupeliteTM DAX-8, da Supelco, apresentando ambas especificações técnicas muito semelhantes. A resina DAX-8 é constituída por polímeros macro-reticulares de éster acrílico, com diâmetro médio de poro de 225 Å e área superficial de 160 m²/g (www.sigmaaldrich.com). Peuravuori *et al.* (2001) consideram não haver diferenças significativas entre as fracções de matéria orgânica isoladas por ambas as resinas, XAD-8 e DAX-8.

Sendo a resina XAD-8 a metodologia mais utilizada para a extracção e purificação da matéria orgânica, foi esta a metodologia escolhida para a extracção da matéria orgânica das amostras de água da chuva. Neste capítulo serão apresentados e analisados os resultados da caracterização estrutural da fracção de matéria orgânica obtida através do método XAD-8.

4.2. Componente experimental

4.2.1. Procedimento para extracção da matéria orgânica das águas da chuva

O processo de isolamento e extracção da matéria orgânica utilizado para as águas da chuva foi adaptado do procedimento desenvolvido por Duarte *et al.* (2005) para os aerossóis atmosféricos.

Para efectuar a extracção da matéria orgânica das águas da chuva foi utilizada a resina AmberliteTM XAD-8, tendo esta sido previamente lavada para a remoção de impurezas e de monómeros não polimerizados. A metodologia de lavagem adoptada foi a apresentada por Malcolm (1989) e é a que se segue:

lavagem em Soxhlet, com solventes de qualidade analítica na sequência metanol, acetonitrilo e éter etílico, durante 5 dias em cada solvente e finalizando com metanol durante 3 dias. As resinas foram guardadas em metanol e ao abrigo da luz até à sua utilização.

A resina XAD-8 foi empacotada em colunas cromatográficas de vidro com capacidade de 35 ml, até cerca de 90% da sua capacidade. Antes e após o enchimento das colunas, ou seja na base e no topo das colunas, foram colocadas porções de lã de vidro de modo a evitar perdas de resina durante os processos de fixação e de eluição da matéria orgânica. Após o empacotamento da resina XAD-8 nas colunas, estas foram lavadas com 100 volumes da coluna de água ultrapura, para remover o metanol em que estiveram condicionadas. Para remover eventuais impurezas adsorvidas nos polímeros das resinas e monómeros não polimerizados que se libertassem durante o processo de lavagem com a água procedeu-se a uma última lavagem das resinas na sequência NaOH 0,1M, HCl 0,1M e HCl 0,01M.

A Figura 4.1 apresenta um esquema do procedimento de extracção da matéria orgânica presente nas amostras de água da chuva.

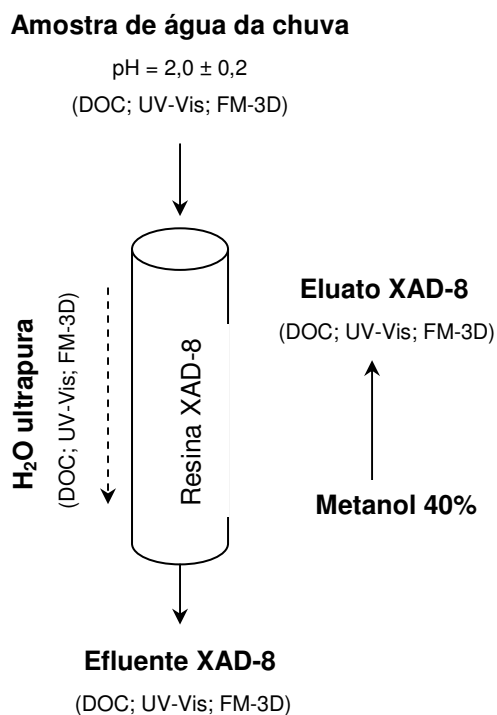


Figura 4.1 Representação esquemática do procedimento de extracção e fraccionamento da matéria orgânica das amostras de água da chuva.

As amostras de água da chuva foram acidificadas a $\text{pH} = 2,0 \pm 0,2$ com uma solução de HCl 6M e foram bombeadas para a coluna contendo a resina XAD-8, no sentido do topo para a base, ao fluxo de 0,8 mL/minuto. Para cada uma das amostras, o volume a ser processado foi determinado experimentalmente através da realização de curvas de fixação (% (UV_{250} do efluente XAD-8 / UV_{250} amostra) *versus* volume de amostra fixada (mL)). Assim, durante a etapa de extração foram recolhidas alíquotas do efluente XAD-8 com volumes iguais ao volume da coluna e para cada alíquota recolhida foi determinado o valor da absorvância a 250 nm (UV_{250}).

A Figura 4.2 mostra um exemplo de uma curva de fixação obtida para as amostras de água da chuva, onde a equação que melhor se ajustou aos pontos foi uma equação exponencial do tipo $y = a \cdot (1 - e^{-b \cdot V})$ (sendo y a % (UV_{250} do efluente XAD-8 / UV_{250} amostra) fixada e V o volume de amostra fixado). Nas curvas de fixação realizadas o valor do parâmetro “a” da equação anterior variou entre 2,6 e 3,2, enquanto o do parâmetro “b” variou 0,008 e 0,012. Como se pode observar na Figura 4.2 a curva aumenta rapidamente até um certo volume de amostra fixada e depois tende a estabilizar, indicando assim que por mais volume de amostra que se passe na coluna da resina XAD-8 já não se consegue fixar mais matéria orgânica.

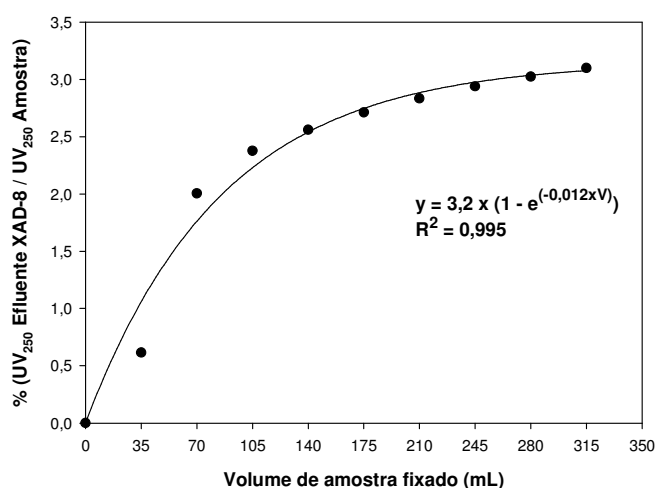


Figura 4.2 Exemplo de uma curva de fixação da matéria orgânica de uma amostra de água da chuva em 35 cm³ da resina XAD-8.

De modo a determinar o volume de amostra a partir do qual a percentagem de fixação tendeu a estabilizar foi efectuada a primeira derivada da curva de fixação da Figura 4.2, que está apresentada na Figura 4.3. Nesta última figura verifica-se que o volume correspondente à relativa estabilização da percentagem de fixação foi de 175 mL de amostra fixada.

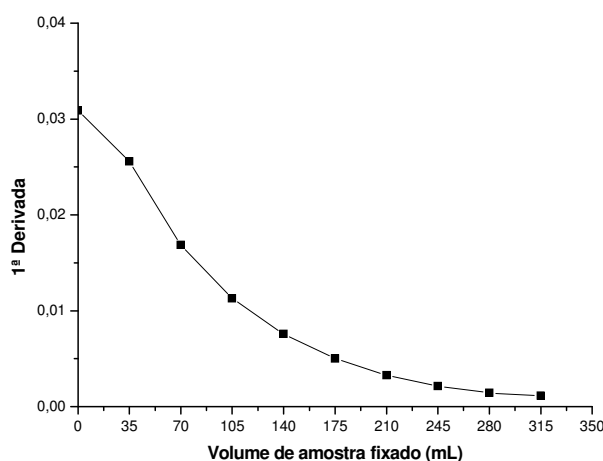


Figura 4.3 Primeira derivada da curva de fixação, % (UV_{250} Efluente XAD-8 / UV_{250} Amostra) *versus* volume de amostra fixado (mL), apresentada na Figura 4.2..

No entanto, o volume de amostra de água da chuva fixado foi o correspondente ao volume para o qual não se verificaram diferenças significativas nos valores das percentagens de matéria orgânica retida na resina XAD-8, tendo sido no caso exemplificado de 315 mL.

Após a fixação das amostras de água da chuva nas resinas XAD-8 procedeu-se à dessalinização da matéria orgânica adsorvida nas resinas. Nesta etapa, é efectuada a remoção das espécies inorgânicas localizadas nos interstícios dos polímeros das resinas recorrendo à passagem de um volume de água ultrapura igual ao volume das colunas, com um fluxo de 0,8 mL/min.

Posteriormente, procedeu-se à contra-eluição dos compostos orgânicos adsorvidos nos polímeros das resinas com uma solução de metanol a 40 %, também ao caudal de 0,8 mL/min. Os volumes da solução de metanol utilizados no processo de contra-eluição das resinas XAD-8 foram de 4 volumes das colunas. Os eluatos foram evaporados quase até à secura (volume final 1 mL), para remover todo o metanol, num evaporador rotativo a 30 °C. Os resíduos dos

eluatos XAD-8 foram redissolvidos em água ultrapura para um volume final de 50 mL cada.

As contabilizações das percentagens de recuperação e das perdas de matéria orgânica no processo de extracção foram efectuadas através da determinação do DOC e do UV-Vis a 250 nm. As amostras, os efluentes e os eluatos XAD-8 foram caracterizados por espectroscopias de UV-Vis e FM-3D. Os eluatos XAD-8 foram ainda caracterizados por FTIR-ATR.

Após o procedimento de extracção da matéria orgânica das águas da chuva, os eluatos XAD-8 das diferentes amostras foram congelados em azoto líquido e seguidamente liofilizados. A congelação dos eluatos XAD-8 em azoto líquido foi efectuada em balões de fundo redondo estando estes em rotação, o que permitiu uma rápida congelação dos eluatos, garantindo a sua homogeneidade e ainda uma liofilização mais rápida. Os resíduos sólidos obtidos do processo de liofilização foram pesados e acondicionados em excicadores protegidos da luz e da humidade.

4.2.2. Espectroscopia de Infravermelho com Transformadas de Fourier (FTIR-ATR)

Os espectros de infravermelho das amostras de água da chuva foram obtidos com recurso a um sistema de ATR (sigla inglesa de "*Attenuated Total Reflectance*"), onde não é exigido qualquer preparação da amostra. O espectrómetro de FTIR-ATR utilizado foi o FTIR Bruker IS 55 com acessório Golden Gate (sistema de ATR de reflexão única). A resolução utilizada foi de 4 cm⁻¹ e foram acumulados 128 interferogramas.

4.3. Resultados e discussão

Uma das principais dificuldades da aplicação de técnicas analíticas avançadas para a caracterização da matéria orgânica solúvel em água da chuva está associada às suas baixas concentrações. De modo a solucionar este

problema, previamente à aplicação do procedimento de extracção, optou-se por agrupar as amostras de água da chuva de acordo com idênticas condições meteorológicas, conforme o apresentado no ponto 2.3. Assim, as amostras de água da chuva foram agrupadas em quatro grupos: G1, que continha as amostras A1 e A3; G2, que continha as amostras A2, A4, A5 e A10; G3, com as amostras A6 e A7; e finalmente G4, que continha as amostras A8 e A9. Foram estes grupos de amostras que foram sujeitos aos processos de extracção da matéria orgânica. No entanto, devido a contaminações detectadas no processo de isolamento da matéria orgânica do grupo G4, apenas se apresentam os resultados obtidos para os grupos G1, G2 e G3.

A Tabela 4.1 apresenta as percentagens de recuperação durante o processo de extracção da matéria orgânica das amostras de água da chuva com as resinas XAD-8, assim como as percentagens de retenção de matéria orgânica na resina e percentagens de perdas de matéria orgânica por dessalinização e adsorção irreversível na resina, com base nos valores de DOC e UV₂₅₀ determinados experimentalmente.

Tabela 4.1 Balanço de massa da matéria orgânica das amostras de água da chuva nas fracções resultantes dos processos de extracção com a resina XAD-8 determinada em termos de DOC e de UV₂₅₀.

Amostras	G1		G2		G3		Mediana	
Percentagem (%) de:	DOC	UV ₂₅₀	DOC	UV ₂₅₀	DOC	UV ₂₅₀	DOC	UV ₂₅₀
Retenção na resina XAD-8	63,5	70,1	71,4	83,4	82,1	76,2	71,4	76,2
Não retenção	36,5	29,9	28,6	16,6	17,9	23,8	28,6	23,8
Perdas por dessalinização	7,0	8,3	7,6	8,9	3,7	4,7	7,0	8,3
Perdas por adsorção irreversível	6,0	10,8	22,3	14,5	38,4	10,9	22,3	10,9
Recuperação	50,5	51,1	41,4	60,1	39,9	60,6	41,4	60,1

Na Tabela 4.1 pode verificar-se que os valores das percentagens de recuperação da matéria orgânica determinadas a partir da UV_{250} são superiores às do DOC. Estes factos sugerem que neste procedimento de extracção ocorre um enriquecimento da fracção XAD-8 em compostos orgânicos com múltiplas ligações insaturadas, onde predomina a conjugação entre as várias orbitais π -ligantes, e estes contribuirão para que os valores de UV_{250} sejam superior aos de DOC.

As medianas das percentagens de retenção no processo de extracção da matéria orgânica das águas da chuva foram de 71,4% para o DOC e de 76,2% para a UV_{250} , evidenciando que uma elevada percentagem de matéria orgânica conseguiu ser retida com esta metodologia. No entanto, a mediana da percentagem de recuperação foi de 41,4% para o DOC e de 60,1% para a UV_{250} , sendo esta representativa apenas de cerca de 50% da matéria orgânica presente nas amostras de águas da chuva. Estes valores são ligeiramente inferiores aos obtidos por Duarte *et al.* (2005) (55-60% para o DOC e 72-78% para a UV_{250}) em amostras de aerossóis atmosféricos, utilizando a mesma metodologia.

As medianas das percentagens de perdas de matéria orgânica durante a dessalinização foram de 7,0% para o DOC e de 8,3% para a UV_{250} , o que revela que durante o processo de extracção a etapa de dessalinização contribui para além da remoção de espécies inorgânicas interferentes também para a remoção de uma fracção significativa da matéria orgânica das águas da chuva retida nas colunas. Pensa-se que esta fracção seja representada por moléculas pequenas altamente polares que são retidas com os compostos da fracção XAD-8 (Duarte, 2006).

Para além das perdas de matéria orgânica devidas à dessalinização, há a registar as perdas devidas à adsorção irreversível e à não retenção nas colunas, cujos valores apresentados na Tabela 4.1 mostram que são bastante significativas.

A diferença de valores obtidos entre as percentagens do DOC e da UV_{250} , apresentados na Tabela 4.1, coloca em evidência a importância da escolha do parâmetro de quantificação mais adequado para avaliar a eficiência de qualquer metodologia de extracção e de fraccionamento de matéria orgânica.

A aplicação da liofilização aos eluatos XAD-8 e a obtenção destes no estado sólido, permite que sejam acondicionados por longos períodos de tempo com vista a uma futura caracterização química detalhada. Assim, procedeu-se à liofilização dos eluatos da XAD-8, tendo-se obtido massas dos resíduos sólidos muito baixas conforme apresentado na Tabela 4.2. Este facto limitou o estudo da caracterização das amostras de água da chuva, pois não permitiu a aplicação de algumas técnicas importantes para a caracterização das águas da chuva, tais como análise elementar, análise termogravimétrica e espectroscopia de ressonância magnética nuclear. Os valores das massas obtidos também evidenciam a baixa concentração de matéria orgânica nas amostras de águas da chuva, o que por sua vez justifica o facto de não existirem muitos estudos de caracterização da matéria orgânica nas águas da chuva, mas existirem sim estudos sobre alguns compostos específicos.

Tabela 4.2 Massas da fracção XAD-8 das amostras de água da chuva.

Amostra	Massa Fracção XAD-8 (mg)
G1	2,5
G2	4,6
G3	2,9

Os espectros de UV-Vis das amostras G1, G2 e G3, dos seus efluentes e eluatos, resultantes do processo de extracção da matéria orgânica, estão apresentados na Figura 4.4. Como se pode verificar as absorvâncias decrescem uniformemente com o aumento dos comprimentos de onda, evidenciando uma tendência semelhante aos espectros das substâncias húmicas naturais (Senesi *et al.*, 1989), como já tinha sido verificado para as amostras de água da chuva recolhidas antes de serem agrupadas. Nos espectros das amostras e dos eluatos XAD-8 pode ainda detectar-se um ombro na região entre os 250 nm e os 300 nm. A absorvância nesta região do espectro é normalmente atribuída a transições electrónicas $\pi-\pi^*$ de estruturas insaturadas (Chin *et al.*, 1994; Peuravuori & Pihlaja, 1997). Este facto confirma que pelo menos parte dos compostos cromóforos foram recuperados com a metodologia de extracção adoptada.

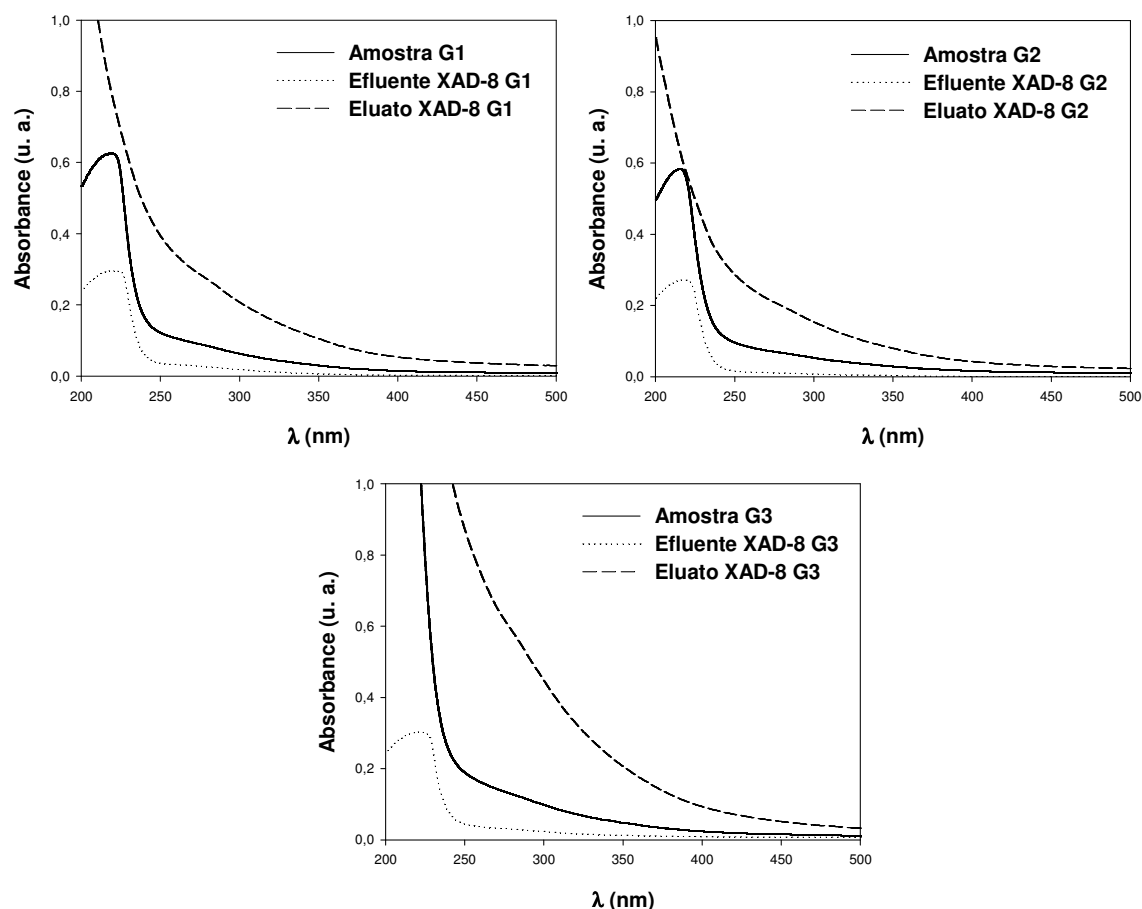


Figura 4.4 Espectros de UV-Vis das amostras de água da chuva, dos efluentes e dos eluatos XAD-8.

Na Figura 4.5 apresentam-se os espectros de FM-3D que se obtiveram para as amostras de águas da chuva, para os efluentes e para os eluatos resultantes do processo de extracção da matéria orgânica pela resina XAD-8. Cada um dos espectros foi normalizado para o conteúdo de DOC da respectiva fracção, de modo a evitar efeitos de concentração. Assim, os espectros FM-3D são apresentados sob a forma de intensidade específica ($\text{g}^{-1}\text{C} \cdot \text{L}$) *versus* $\lambda_{\text{emissão}}$ (nm) *versus* $\lambda_{\text{excitação}}$ (nm).

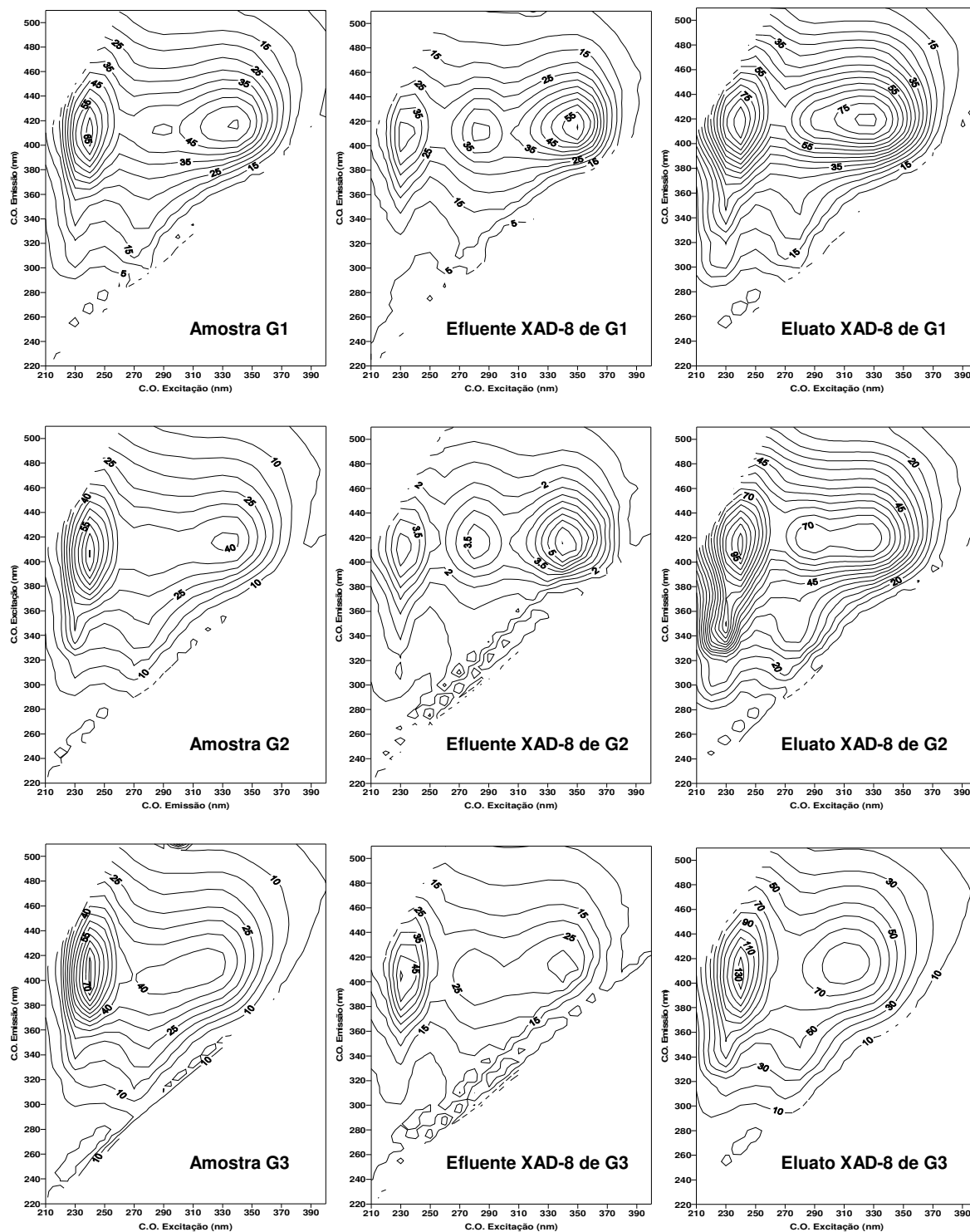


Figura 4.5 Espectros de FM-3D das amostras de água da chuva, dos efluentes e dos eluatos XAD-8.

Nos espectros apresentados na Figura 4.5 verifica-se que todas as amostras apresentam as mesmas características fluorescentes e portanto os

mesmos fluoróforos α , β , γ , δ , ζ e η , discutidos anteriormente na secção 3.3.1. Verifica-se também, maior semelhança entre os espectros de fluorescência de G1 e G2, comparativamente a G3, durante o processo de extracção da matéria orgânica das águas da chuva, tendo em conta que apresentam o mesmo tipo de fluoróforos. Os eluatos XAD-8 de G1 e de G2 apresentam a banda β deslocada para maiores comprimentos de onda de excitação, o que sugere que os eluatos XAD-8 contêm anéis aromáticos condensados e outras estruturas insaturadas capazes de um maior grau de conjugação (Senesi *et al.*, 1989).

Relativamente a G3, a amostra mostra que a banda β se encontra deslocada para menores comprimentos de onda de emissão, por comparação com as amostras de G1 e de G2. Este facto evidencia que os fluoróforos da banda β na amostra G3 apresentam uma redução na extensão de sistemas π -electrão e de certos grupos funcionais como os carbonilo, hidroxilo ou amina (Coble *et al.*, 1996), comparativamente a G1 e a G2.

Quanto ao eluato XAD-8 de G3 este apresenta uma banda nos $\lambda_{\text{excitação}}/\lambda_{\text{emissão}} \approx 310/410$ nm, que foi designada por θ , e que não foi encontrada até então quer nas amostras de água da chuva não concentradas apresentadas, quer nos grupos de amostras de água da chuva. Esta banda surgiu na gama obtida para os ácidos fúlvicos aquáticos de derivados microbianos e terrestres (McKnight *et al.*, 2001), para compostos do tipo húmico de origem marinha (Parlanti *et al.*, 2000) e também foi encontrada em amostras de aerossóis atmosféricos (Duarte *et al.*, 2004). O aparecimento desta banda indica que a metodologia de extracção da matéria orgânica com base na utilização da resina XAD-8 evidencia uma banda importante que estava camuflada pela existência das bandas β e α . Assim sendo, a resina XAD-8 desempenha um papel importante na extracção da matéria orgânica das águas da chuva, permitindo clarificar a composição destas águas nomeadamente através das respectivas propriedades fluorescentes.

Nos espectros de FM-3D dos efluentes da XAD-8 pode verificar-se que todos eles apresentam as mesmas bandas entre si e também as mesmas que apresentam as amostras, o que está de acordo com o facto da mediana desta fracção representar 28,6% em DOC e 23,8% em UV_{250} da matéria orgânica das

amostras. Este facto indicia que os compostos que não ficam retidos na resina XAD-8 são compostos que apesar de polares são mais pequenos e por isso se perdem ou então sendo menos polares não ficam retidos na resina XAD-8.

Em conclusão, e no que respeita aos resultados de FM-3D, a metodologia de extracção da matéria orgânica aplicada às águas da chuva, permitiu recuperar uma fracção importante da matéria orgânica (cerca de 50 %), sem potenciais modificações nas propriedades fluorescentes da matéria orgânica original.

Na Figura 4.6 apresentam-se os espectros de FTIR-ATR dos eluatos XAD-8 obtidos através do processo de extracção da matéria orgânica das amostras de água da chuva.

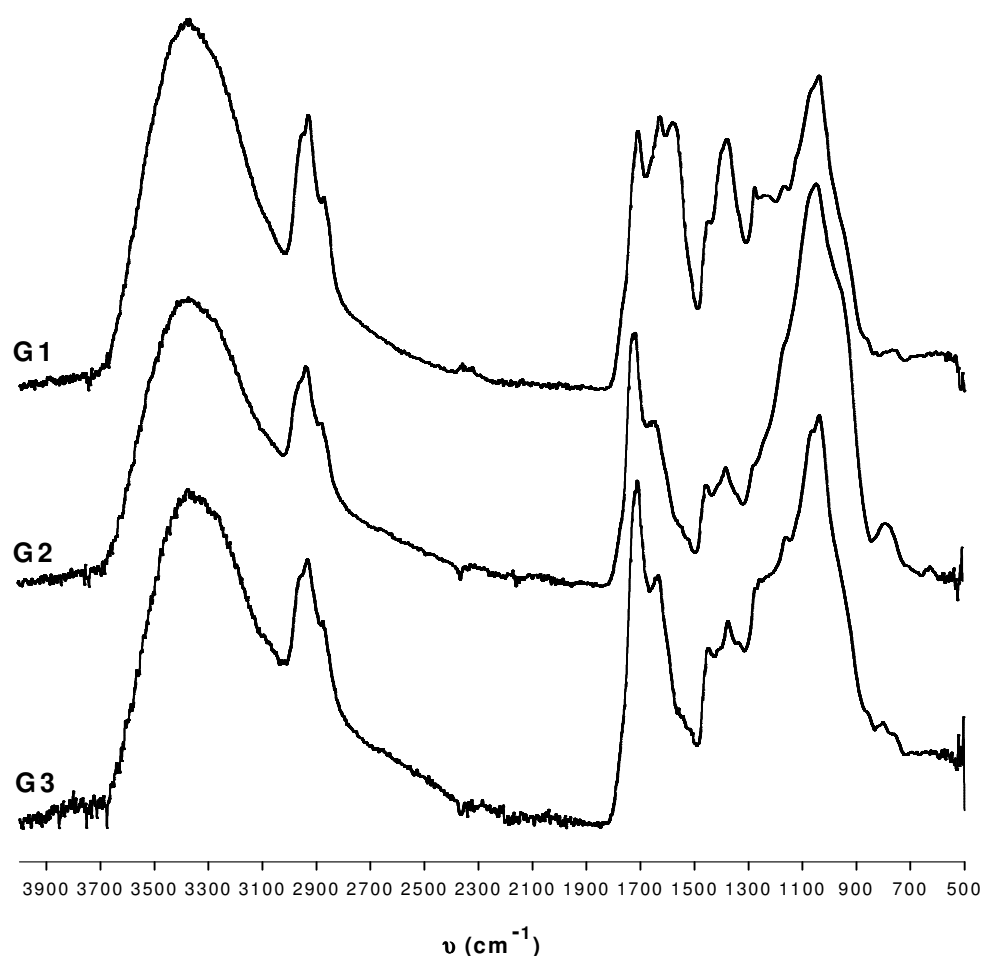


Figura 4.6. Espectros de FTIR-ATR dos eluatos XAD-8 das amostras de água da chuva.

Os espectros de FTIR-ATR exibem em comum uma banda larga, cuja intensidade máxima se situa próximo dos 3400 cm^{-1} . Em espectros de substâncias húmicas esta banda é geralmente atribuída a vibrações de elongação O-H de grupos hidroxilo envolvidos em ligações de hidrogénio, grupos carboxilo e grupos fenol (Stevenson & Goh, 1971; Senesi *et al.*, 1989; Santos & Duarte, 1998; Santos *et al.*, 2000). No entanto, esta banda também pode ser atribuída a vibrações de elongação N-H de aminas e amidas (Stevenson & Goh, 1971; Silverstein *et al.*, 1991; Simjouw *et al.*, 2005). Assim sendo, esta banda resulta provavelmente da presença de diferentes álcoois, fenóis, aminas e amidas, e também de várias interações de ligações de hidrogénio na matéria orgânica dissolvida nas águas da chuva.

Outra banda comum entre os espectros de FTIR-ATR é a que se localiza entre os 3000 e os 2800 cm^{-1} , sendo esta atribuída a vibrações de elongação C-H de grupos metilo (CH_3) e metileno (CH_2) de cadeias alifáticas (Stevenson & Goh, 1971; Senesi *et al.*, 1989; Santos & Duarte, 1998).

É na região do espectro dos $1800\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ que se observam algumas diferenças entre as amostras de água da chuva. Aproximadamente a 1712 cm^{-1} existe uma banda intensa, comum a todas as amostras, que é normalmente atribuída a vibrações de elongação C=O, essencialmente de grupos carboxilo, mas também de grupos aldeídos e cetonas (Stevenson & Goh, 1971; Senesi *et al.*, 1989; Santos & Duarte, 1998). Uma análise comparativa dos espectros das amostras, evidencia que a intensidade relativa da banda a cerca de 1712 cm^{-1} é superior no espectro de G3, o que sugere uma maior contribuição dos grupos a que esta banda foi atribuída nesta amostra relativamente às restantes.

Os espectros de infravermelho também evidenciam uma banda na região dos 1630 cm^{-1} , que no caso da amostra G2 se apresenta como um ombro. No entanto, há também a realçar que no espectro de G1 esta banda apresenta uma intensidade relativa superior à mesma banda nas restantes amostras. Esta banda é geralmente atribuída quer a vibrações de elongação C=C de anéis aromáticos, quer a vibrações de elongação C=O de grupos carbonilo de cetonas, quinonas e de amidas (Stevenson & Goh, 1971; Santos & Duarte, 1998). A absorvância nesta região, também pode sofrer contribuição de vibrações de deformação da água,

geralmente centrada a 1640 cm^{-1} , devido à humidade presente nas amostras (Santos & Duarte, 1998).

A amostra G1 é a única que apresenta uma banda a cerca de 1580 cm^{-1} , devida à elongação do ião carboxilato (COO^-) (Silverstein *et al.*, 1991), surgindo esta com uma elevada intensidade relativa.

Os espectros das amostras exibem uma banda a cerca de 1450 cm^{-1} a qual é atribuída a deformações OH de grupos álcool e fenólicos, e a deformações $\text{C}=\text{C}$ de anéis aromáticos (Simjouw *et al.*, 2005; Silverstein *et al.*, 1991).

Todos os espectros das amostras de águas da chuva exibem uma banda a aproximadamente 1380 cm^{-1} . Esta banda é atribuída a vibrações de deformação da ligação O-H, à elongação de C-O de fenóis, à elongação do ião carboxilato e a deformações C-H de grupos CH_3 (Stevenson & Goh, 1971; Senesi *et al.*, 1989).

A banda de absorção na região do espectro 1280 cm^{-1} é menos notável para G2, sendo esta atribuída a vibrações de elongação de C-O-C de éteres e ésteres e a vibrações de elongação C-O de fenóis (Silverstein *et al.*, 1991; Wang *et al.*, 2004).

A banda centrada a aproximadamente 1040 cm^{-1} é uma banda que se apresenta bastante intensa. Esta é atribuída a vibrações de deformação O-H (Senesi *et al.*, 1989), vibrações de elongação C-O de carboidratos (Stevenson & Goh, 1971; Senesi *et al.*, 1989; Santos & Duarte, 1998), vibrações de deformação C-H de aromáticos (Santos & Duarte, 1998), assim como pode ser devida a deformações Si-OH de silicatos (Senesi *et al.*, 1989). A banda a cerca de 1040 cm^{-1} também pode ter o contributo de vibrações de elongação simétrica de C-O-C de éteres, pois normalmente a banda surge entre os $1075\text{-}1020\text{ cm}^{-1}$ (Silverstein *et al.*, 1991).

A cerca dos 790 cm^{-1} surge uma banda que é mais pronunciada para a amostra de G2. Esta é atribuída à deformação angular fora do plano das ligações C-H de anéis aromáticos (Silverstein *et al.*, 1991).

Apenas foi encontrada uma referência da aplicação de FTIR a amostras de água da chuva (Wang *et al.*, 2004), tendo sido encontradas apenas as bandas a cerca de 1625 cm^{-1} e 1385 cm^{-1} em comum com as encontradas neste trabalho. Para além destas, Wang *et al.*, (2004) encontrou também a banda a $1139\text{-}1089$

cm^{-1} , devida à elongação de C-O-C de éteres, e a banda a 603 cm^{-1} , que poderá ser devida à deformação de N-H de amidas ou de aminas.

4.4. Conclusões

A metodologia de extracção da matéria orgânica das amostras de água da chuva, que utiliza as resinas XAD-8, permitiu recuperar cerca de 50% da matéria orgânica. No entanto, esta metodologia revelou-se insuficiente para a recuperação da maior parte da matéria orgânica presente nas amostras de água da chuva, e um aperfeiçoamento da técnica de extracção irá requerer um estudo mais prolongado.

Os espectros de UV-Vis das amostras de água da chuva continuaram a revelar semelhanças com os espectros obtidos para as substâncias húmicas naturais. Quanto aos espectros de FM-3D, verificou-se que os espectros das amostras G1 e G2, cujas direcções do vento associadas foram S/SW e SW/NW, respectivamente, são semelhantes ao longo do processo de extracção, apresentando sempre as mesmas bandas nas amostras, efluentes e eluatos. Relativamente a G3, o eluato desta amostra evidencia o aparecimento de uma banda até então não revelada, indiciando que esta possa ter surgido por influência dos ventos de NW/NE. Os espectros de FTIR das amostras G1, G2 e G3 de água da chuva apresentam bandas comuns destacando-se entre elas as de estruturas alifáticas, de estruturas aromáticas, de grupos hidroxilo e de grupos carboxilo. A amostra G1 que é a única que apresenta uma banda a 1580 cm^{-1} , devida ao ião carboxilato, e cujo aparecimento poderá estar associado com a influência de ventos de sul. Tendo em conta as diferenças observadas nos espectros de FM-3D e FTIR constata-se que a extracção da matéria orgânica é importante para averiguação da influência das direcções dos ventos na composição da água da chuva.

5. Caracterização inorgânica da água da chuva

5.1. Introdução

Os compostos inorgânicos fazem parte da constituição da atmosfera e também da água da chuva. Essa presença deve-se sobretudo à actividade humana, destacando-se a presença de metais provenientes de refinarias, da combustão de combustíveis fósseis, da exaustão de veículos e de outras actividades. Esses metais permanecem na atmosfera até serem removidos por uma série de processos que incluem a deposição seca, o arrastamento e a lavagem pela chuva (Hou *et al.*, 2005). A quantificação das variações dos elementos metálicos e avaliação dos seus efeitos nos ecossistemas terrestres e aquáticos torna-se assim fundamental devido aos seus efeitos adversos (Al-Momani, 2003).

Actualmente, a técnica de espectroscopia de massa associada a um plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) tem sido utilizada para a determinação de metais vestigiais em águas da chuva, tendo em conta que os limites de detecção são menores que $1 \mu\text{g.L}^{-1}$ para a maioria dos elementos (Takeda *et al.*, 2000). Estudos recentes utilizando esta técnica tentam relacionar a presença dos metais nas águas da chuva com as suas origens, de modo a estabelecer estratégias para reduzir as emissões no ambiente. Contudo, nenhum destes estudos foi até agora realizado em Portugal, nomeadamente em Aveiro.

Para efectuar a caracterização inorgânica da água da chuva em Aveiro foram utilizadas 8 amostras que corresponderam a 8 eventos de precipitação. Para tal, analisaram-se 39 elementos nas amostras de água da chuva por ICP-MS, mas apenas 13 foram detectados e quantificados. Os resultados foram analisados tendo em conta os factores de enriquecimento e também por análise

de factores e análise de agrupamentos de modo a estudar a distribuição das amostras e a estabelecer possíveis fontes para os elementos. As amostras de água da chuva foram também analisadas por espectrometria de fluorescência atómica de vapor frio para a determinação de Hg, tendo sido apenas possível a sua detecção e quantificação numa das oito amostras.

5.2. Componente experimental

5.2.1. Espectroscopia de massa associada à técnica de plasma acoplado indutivamente (ICP-MS)

As análises de ICP-MS às amostras de água da chuva foram efectuadas no Laboratório Central de Análises da Universidade de Aveiro (www.lca.ua.pt). O equipamento utilizado foi o X-Series ICP-MS da Thermo Electron Corporation com um programa de controlo de qualidade dos resultados analíticos envolvendo a análise de materiais de referência da RELACRE (www.relacre.pt) e do SWIFT (www.swift-wfd.com). A performance do equipamento variou entre 90-110 % para todos os elementos, excepto para o Rb para o qual não existia material de referência certificado. Os valores de concentração dos elementos determinados nas amostras foram corrigidos tendo em conta os valores dos brancos de água ultrapura, que foram sujeitos às mesmas condições das amostras.

5.2.2. Espectrometria de fluorescência atómica de vapor frio (CV-ASF)

O mercúrio total foi determinado nas amostras de água da chuva, por espectrometria de fluorescência atómica de vapor frio. O equipamento utilizado foi o PSA, modelo 10.003 associado ao detector Merlin PSA, modelo 10.023. Às amostras de água da chuva foi adicionada uma quantidade conhecida de solução saturada de persulfato de potássio e as amostras foram depois irradiadas com uma lâmpada de UV (1000W) durante 30 minutos, para destruição da matéria orgânica. Depois da irradiação o excesso de oxidante foi reduzido com uma

solução de hidroxilamina 12% (V/V). Os valores de concentração de Hg determinados nas amostras foram corrigidos tendo em conta os valores dos brancos de água ultrapura, que foram sujeitos às mesmas condições das amostras.

5.3. Resultados e discussão

5.3.1. Concentrações dos elementos na água da chuva em Aveiro

As oito amostras de água da chuva A11 a A18 foram analisadas quanto aos seus conteúdos nos seguintes elementos: Na, Mg, Al, K, Ca, Mn, Fe, Cu, Zn, Rb, Sr, Ba e Pb. As concentrações médias pesadas em volume dos elementos encontrados nas amostras de água da chuva, assim como as médias aritméticas, coeficientes de variação, valores mínimos, máximos e medianas encontram-se apresentados na Tabela 5.1. Os valores relativos aos volumes de água da chuva também estão apresentados na mesma Tabela 5.1.

Tabela 5.1 Valores das médias pesadas e aritméticas, coeficientes de variação e valores mínimos, máximos e medianas das concentrações dos elementos nas águas da chuva em Aveiro.

Elementos	Média Pesada	Média Aritmética	Coeficiente Variação (%)	Mínimo	Mediana	Máximo
Na	4918	8249	82	992	9328	20227
Mg	570	949	82	108	1104	2356
Ca	294	457	40	127	432	854
K	194	322	75	38	374	740
Zn	11	27	64	3,8	9,4	108
Al	5,0	5,5	37	1,8	5,0	11
Sr	3,5	6,0	54	0,66	6,4	15
Fe	1,4	2,2	111	n.d.	2,2	4,0
Cu	0,70	1,3	83	0,19	0,53	3,7
Ba	0,52	1,3	62	0,25	0,68	5,1
Pb	0,48	0,61	83	0,25	0,48	1,2
Mn	0,38	0,47	42	0,23	0,39	0,95
Rb	0,10	0,15	56	0,03	0,12	0,29
VAC		22,5		5,8	15,8	58,2

Unidades: elementos ($\mu\text{g.L}^{-1}$), VAC (Volume de Água da Chuva) (mm).

n.d.: não detectável. Número de amostras: 8.

Como se pode observar na Tabela 5.1, existem diferenças notáveis entre os valores da média pesada e da média aritmética, realçando a importância de se mencionar sempre qual delas se utiliza na apresentação dos resultados. No entanto, a média pesada é aquela que melhor exprime as concentrações na água da chuva pois tem em conta os volumes amostrados. Relativamente aos coeficientes de variação dos elementos verifica-se que os valores obtidos são bastante elevados, indicando uma acentuada variabilidade das concentrações obtidas inter-amostras.

As concentrações médias pesadas em volume dos elementos ($\mu\text{g.L}^{-1}$) encontrados nas águas da chuva em Aveiro têm a seguinte ordem decrescente: $\text{Na} > \text{Mg} > \text{Ca} > \text{K} > \text{Zn} > \text{Al} > \text{Sr} > \text{Fe} > \text{Cu} > \text{Ba} > \text{Pb} > \text{Mn} > \text{Rb}$. As elevadas concentrações de Na e também de Mg, K, Ca, embora em menor extensão (8:1 para Na:Mg; 25:1 para Na:K; e 22:1 para Na:Ca (obtido a partir das medianas)), talvez se devam ao facto do local de amostragem se situar nas proximidades do oceano Atlântico, sendo estes elementos característicos da água do mar (8:1 para Na:Mg; 28:1 para Na:K; e 26:1 para Na:Ca (<http://www.seafriends.org.nz/oceano/seawater.htm>)).

Tabela 5.2 Concentrações médias pesadas em volume dos elementos presentes na água da chuva em Aveiro com os encontrados noutras cidades costeiras ($\mu\text{eq.L}^{-1}$).

Elemento	Este estudo	Hong Kong China ^a	Patras, Grécia ^b	Singapura, Singapura ^c	Büyükcemece, Turquia ^d	Tsukuba, Japão ^e
Na	213,8	31,8	90,2		73,9	
Mg	46,9	7,8	30,4		242,4	
Ca	14,7	15,3	98,5		358,3	
K	5,0	2,2	6,6		69,3	
Al	0,56	1,4		2,0	1285,5	3,8
Zn	0,35			0,22	6,4	0,55
Sr	0,081					
Fe	0,075	0,92		1,3	484,0	0,40
Cu	0,022	0,046		0,18	4,4	0,08
Mn	0,014	0,053		0,10		0,40
Ba	0,0076				1,6	
Pb	0,0046	0,023		0,035		
Rb	0,0012					

^a Tanner & Wong (2000)

^b Glavas & Moshonas (2002)

^c Hu & Balasubramanian (2002)

^d Basak & Alagha (2004)

^e Hou (2005)

Na Tabela 5.2 comparam-se os valores das concentrações médias pesadas em volume encontradas neste estudo com outras apresentadas por outros autores em cidades costeiras recentemente estudadas. A concentração média pesada do elemento Na é muito superior às concentrações encontradas nas outras cidades apresentadas, indiciando uma maior contribuição deste elemento provavelmente devida à influência dos ventos de origem marinha. O elemento Mg apresenta uma concentração média em Aveiro pouco superior à de Patras, enquanto os elementos Ca e K apresentam valores de concentração semelhantes aos encontrados em Hong Kong e também em Patras no caso do elemento K, podendo a presença destes elementos ser de origem marítima ou telúrica. O elemento Zn apresenta concentrações em Aveiro próximas quer de Singapura quer de Tsukuba, o que poderá querer dizer que este elemento está sujeito a fontes semelhantes nestas três cidades, provavelmente fontes antropogénicas. Os restantes elementos apresentam concentrações inferiores em Aveiro relativamente aos restantes locais apresentados, o que poderá significar uma menor contribuição por parte das fontes emissoras, antropogénicas, telúricas ou mesmo outras não ainda atribuíveis.

5.3.2. Factores de enriquecimento para os elementos

Na ausência de fontes antropogénicas, as concentrações de metais observadas na água da chuva devem ser explicadas por fontes naturais. Contudo, emissões de várias fontes de origem humana têm aumentado drasticamente as concentrações dos metais e outros iões no ambiente. Os factores de enriquecimento (EF) podem ser calculados de modo a evidenciar o grau de enriquecimento de um dado elemento comparativamente à sua abundância relativa na crosta terrestre. O factor de enriquecimento EF de um elemento é calculado usando a seguinte relação:

$$EF = \frac{(X / Al)_{Chuva}}{(X / Al)_{Crosta}},$$

onde $(X/Al)_{\text{Chuva}}$ e $(X/Al)_{\text{Crosta}}$ são as razões das concentrações do elemento X pela do Al na água da chuva e no material da crosta terrestre, respectivamente (Al-Momani, 2003). O Al é o elemento de referência para as partículas da crosta para os cálculos de EF, pois é o elemento mais abundante na crosta terrestre. Para os cálculos do factor de enriquecimento foram utilizadas as abundâncias da crosta compiladas por Mason (1966).

Assumindo que o material da crosta é a única fonte de Al, um valor de EF próximo de 1 para um elemento indica que o material da crosta é a maior fonte desse elemento. Contudo, valores de EF na gama de 1 a 10 são considerados não estarem enriquecidos devido a diferenças entre a composição química do solo local e a composição da crosta de referência. Elementos com EF entre 10 e 100 são considerados moderadamente enriquecidos, indicando maiores concentrações de um dado elemento na água da chuva do que o que seria esperado para o material da crosta. Finalmente, EF maior que 100 evidencia condições de elevado enriquecimento, indicando uma severa contaminação devida à actividade humana (Al-Momani, 2003).

Na Figura 5.1 estão representados os factores de enriquecimento dos elementos nas amostras de água da chuva, que foram calculados a partir das médias pesadas em volume das concentrações dos elementos.

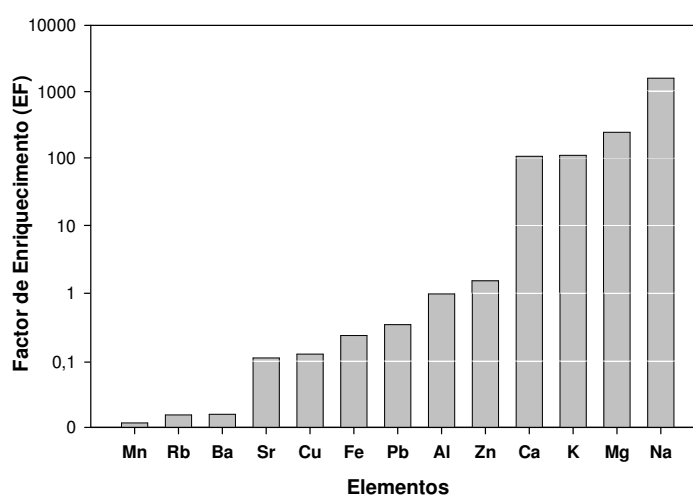


Figura 5.1 Factores de enriquecimento (EF) dos elementos encontrados nas águas da chuva de Aveiro. Os elementos foram ordenados da esquerda para a direita de acordo com o aumento de EF.

Como se pode observar na Figura 5.1, os elementos Ca, K, Mg e Na são altamente enriquecidos comparados com a composição da crosta, o que poderá dever-se à influência de sais marinhos. O elemento Zn não foi enriquecido mais do que 10, indicando no entanto uma pequena contribuição antropogénica. Os elementos Fe e Pb têm valores de EF próximos de 1 indicando que o material da crosta é a maior fonte para estes elementos na água da chuva ou então que outras fontes podem estar mascaradas pela sua abundância significativa no material da crosta. Os restantes elementos apresentados na Figura 5.1, Mn, Rb, Ba, Sr e Cu apresentam valores de EF muito baixos, menores que a unidade, sendo esta uma situação não referenciada na bibliografia. Esta situação normalmente acontece quando as concentrações dos elementos são muito menores que as do elemento Al nas amostras, indiciando que as fontes desses elementos poderão ter ou não origem no material da crosta. Por outro lado, sugere que deveriam ter sido utilizados os valores das abundâncias dos elementos telúricos determinados a partir da crosta da cidade de Aveiro. Como esses valores para a cidade de Aveiro não estão ainda estabelecidos, não foi possível utilizá-los para os cálculos de EF dos elementos.

5.3.3. Relação entre os elementos e identificação das fontes

De modo a relacionar os elementos e a identificar as suas fontes nas águas da chuva procedeu-se à análise de factores, utilizando o software SPSS versão 11.5 para o Windows. Na análise de factores aplicou-se a rotação Varimax aos dados das concentrações médias pesadas dos 13 elementos encontrados na água da chuva e referidos anteriormente. Como se pode ver na Tabela 5.3, as análises identificaram três factores que explicam 94% da variância. As comunalidades dos elementos foram todas de 1, o que indica que a retenção dos três factores é suficiente para explicar a maior parte da variância dos elementos.

Tabela 5.3 Pesos dos factores e comunalidades dos elementos na água da chuva em Aveiro

Elementos	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Comunalidade
Na	0,97	-0,04	0,22	1,00
Mg	0,98	-0,06	0,20	1,00
Ca	0,93	0,14	0,34	1,00
K	0,97	0,10	0,21	1,00
Al	-0,25	0,90	-0,06	1,00
Zn	0,53	0,69	-0,04	1,00
Sr	0,98	-0,02	0,17	1,00
Fe	0,72	0,07	0,58	1,00
Cu	0,08	0,56	0,79	1,00
Mn	0,20	0,86	0,40	1,00
Ba	0,73	0,23	0,62	1,00
Pb	0,46	-0,13	0,86	1,00
Rb	0,86	0,38	0,24	1,00
%Variância	54	20	20	
Categoria	Factor Marinho	Factor Telúrico	Factor Antropogénico	

O factor 1 explica 54% da variância total. Os pesos elevados para Na, Mg, Ca, K, Fe, Sr, Ba e Rb indicam uma forte contribuição marinha, tendo sido este factor denominado de factor marinho. Os elementos Na, Mg, K e Ca, que já se tinha verificado serem altamente enriquecidos relativamente à composição da crosta, apresentam valores elevados neste factor confirmando, mais uma vez, a elevada contribuição marinha.

O factor 2 tem pesos muito elevados para Al, Zn e Mn e explica 20% da variância. Este factor indica a contribuição do solo, tendo sido denominado de factor telúrico.

Quanto ao factor 3, este contém pesos mais elevados para Cu e Pb e explica 20% da variância total. A presença destes elementos no terceiro factor indica a influência de actividades antropogénicas na composição elementar da água da chuva. O Pb é característico do tráfego rodoviário e os valores de EF próximos da unidade indicam que provavelmente esta fonte está mascarada pela sua abundância no material da crosta. Assim, este factor foi denominado de factor antropogénico.

A análise de factores teria sido complementada se se tivesse procedido também à análise aniónica, p.e., Cl^- , NO_3^- , NO_2^- , SO_4^{2-} , PO_4^{2-} .

O factor 1 controla a distribuição das amostras e de acordo com as concentrações dos elementos que controlam este factor, as amostras são agrupadas em dois grupos, como se pode ver na Figura 5.2. O grupo 1 (C1) contém as amostras com mais baixas concentrações dos elementos de origem marinha. As amostras com mais altas concentrações dos elementos de origem marinha constituem o grupo 2 (C2).

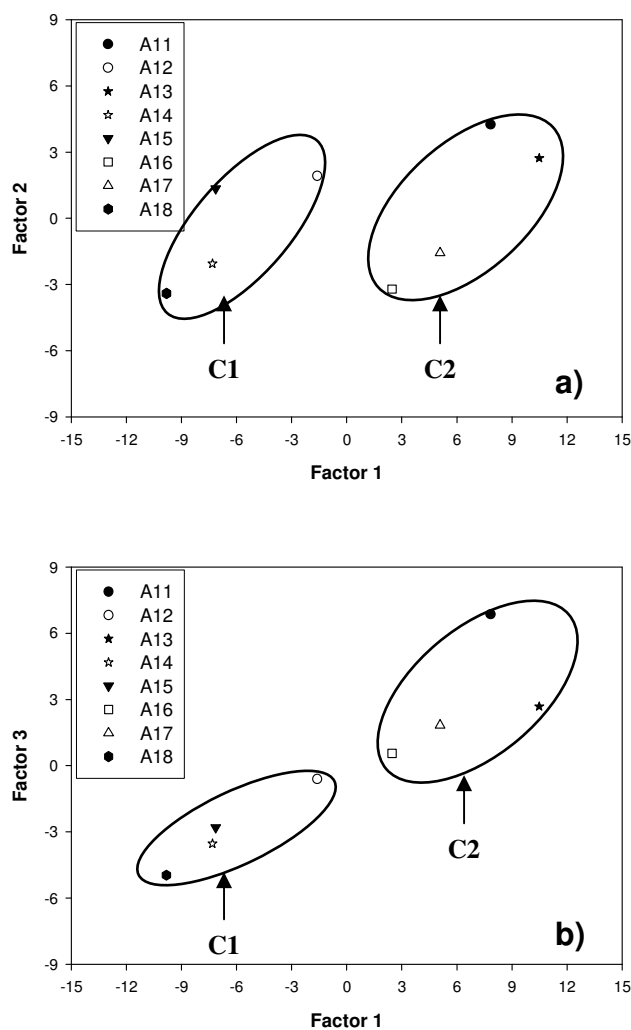


Figura 5.2 Projecção das amostras nos planos formados por a) primeiro e segundo factores, b) primeiro e terceiro factores.

5.3.3. Análise de Agrupamentos

De modo a confirmar a distribuição das amostras revelada pela análise de factores foi efectuada a análise de agrupamentos. Foi determinada a distância

Euclidiana entre cada uma das amostras e construído o dendrograma apresentado na Figura 5.3. Como se pode verificar o dendrograma confirma a existência dos dois grupos de amostras C1 e C2.

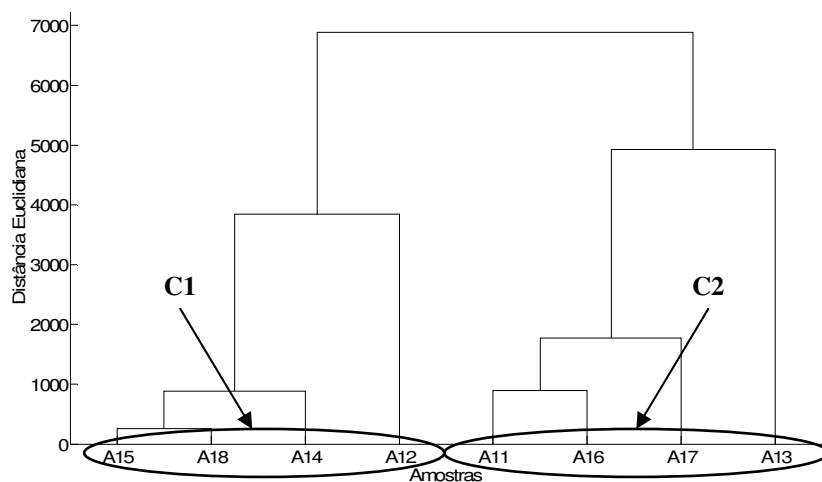


Figura 5.3 Dendrograma definindo os grupos C1 (terrestre) e C2 (marinho) das amostras.

A Figura 5.4 apresenta os valores médios pesados em volume das concentrações dos elementos para cada grupo encontrado. Como se pode verificar as concentrações médias são mais elevadas para todos os elementos no grupo C2, com exceção do Al.

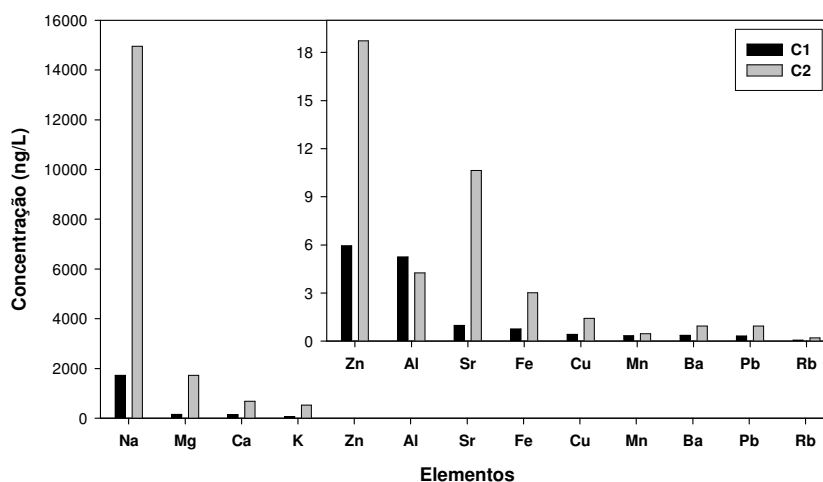


Figura 5.4 Concentrações médias pesadas em volume dos elementos em cada um dos grupos de amostras de águas da chuva.

O grupo C1 contém as amostras com mais baixas concentrações dos elementos encontrados nas águas da chuva, exceptuando o Al. Estes dados coincidem com o facto das amostras deste grupo estarem associadas a ventos de sul. Quanto ao grupo C2, as amostras estão associadas a ventos com direcções predominantemente de oeste, indicando que foram sujeitas a uma maior contribuição marinha, o que poderá justificar as elevadas concentrações dos elementos de origem marinha relativamente a C1. O facto dos elementos associados aos factores telúrico e antropogénico também serem elevados para C2, poderá dever-se a fontes locais.

5.3.4. Concentração de mercúrio na água da chuva

Apenas foi possível detectar e quantificar Hg na amostra de água da chuva A18 devido à procura da melhor metodologia de pré-concentração das amostras e possível detecção com a técnica utilizada. A amostra A18 apresentou uma concentração de Hg de $15,3 \text{ ng.L}^{-1}$. Este valor revela-se próximo dos valores encontrados em Minnesota ($9,1\text{-}13,8 \text{ ng.L}^{-1}$) (Glass & Sorensen, 1999), superior à maioria dos valores encontrados em Tahquamenon ($0,5\text{-}115,6 \text{ ng.L}^{-1}$) (Hall, B.D. *et al.*, 2005) e bastante inferior aos encontrados em Changchun ($150\text{-}718 \text{ ng.L}^{-1}$) (Fang, F. *et al.*, 2004). Assim sendo, o valor de concentração de Hg encontrado na amostra de água da chuva de Aveiro pode ser considerado baixo. A possível fonte deste metal nas águas da chuva poderá estar relacionada com a actividade industrial nas proximidades do local de amostragem, evidenciando uma origem antropogénica.

A presença deste metal pesado nas águas da chuva em Aveiro nunca foi apresentada em quaisquer outros estudos de água da chuva realizados em Portugal. Este facto realça a importância da sua determinação para a caracterização das águas da chuva de qualquer local devido aos efeitos adversos que este metal tem para os ecossistemas e para o Homem.

5.4. Conclusões

As amostras de água da chuva que foram utilizadas para a determinação da composição inorgânica revelaram que as concentrações médias pesadas em volume dos elementos ($\mu\text{g.L}^{-1}$) seguiram a seguinte ordem decrescente $\text{Na} > \text{Mg} > \text{Ca} > \text{K} > \text{Zn} > \text{Al} > \text{Sr} > \text{Fe} > \text{Cu} > \text{Ba} > \text{Pb} > \text{Mn} > \text{Rb}$. O cálculo dos factores de enriquecimento juntamente com a análise de factores permitiu chegar a informações importantes quanto às origens destes elementos, sendo Na, Mg, K, Ca, Fe, Rb, Sr e Ba de origem marinha, Al, Zn, e Mn de origem crustal, e Cu e Pb de origem antropogénica. A análise de agrupamentos permitiu ainda chegar à conclusão da existência de dois grupos. Um deles com mais baixas concentrações dos elementos de origem marinha, que revelou que as amostras estiveram sujeitas a ventos de sul. Por outro lado, o outro com concentrações mais elevadas dos elementos com origem marinha esteve mais sob a influência de ventos de oeste.

A presença de Hg em amostras de água da chuva foi detectada e quantificada pela primeira vez neste trabalho em amostras de água da chuva de Aveiro e de Portugal, realçando a importância da sua determinação devido aos elevados efeitos adversos para os ecossistemas e para o Homem.

Considerações finais

O estudo das interacções entre as características químicas da água da chuva e as condições atmosféricas em Aveiro é o primeiro estudo do género realizado em Portugal, e certamente dos primeiros a ser realizados no mundo.

A obtenção das amostras revestiu-se da dificuldade de dependência da ocorrência de eventos de precipitação, para além da dificuldade de se ter trabalhado com grandes volumes o que em termos de preparação da amostra é muito demorado.

As amostras de água da chuva de Aveiro, utilizadas para o estudo da respectiva caracterização espectrofotométrica, revelaram apresentar características semelhantes às das substâncias húmicas naturais. Para averiguação da aromaticidade das amostras verificou-se que o parâmetro ϵ_{280} é o mais apropriado, embora tenha que ser comprovado com um maior número de amostras. As amostras de água da chuva apresentaram sempre seis bandas fluorescentes, com a mesma localização, e estas revelaram ser como que a impressão digital das amostras de água da chuva de Aveiro.

A metodologia de extracção da matéria orgânica das amostras de água da chuva com base nas resinas XAD-8 permitiu recuperar cerca de 50% da matéria orgânica. No entanto, esta metodologia revelou-se insuficiente para a recuperação de uma parte significativa da matéria orgânica presente nas amostras de água da chuva, e um aperfeiçoamento da metodologia de extracção irá requerer um estudo mais prolongado. Tendo em conta as diferenças observadas nos espectros de FM-3D e FTIR, constatou-se contudo, que a extracção da matéria orgânica foi importante para averiguar a influência das direcções dos ventos na composição da água da chuva.

As amostras de água da chuva de Aveiro, que foram utilizadas para a determinação da composição inorgânica, revelaram existir relações entre os elementos e as suas fontes, tendo sido atribuída aos elementos Na, Mg, K, Ca, Fe, Rb e Sr uma origem marinha; aos elementos Al, Zn, e Mn uma origem crustal; e finalmente aos elementos Cu e Pb uma origem antropogénica. Foi ainda identificada a existência de dois grupos de amostras: um deles com concentrações mais baixas dos elementos de origem marinha, que revelou que as amostras estiveram sob influência de ventos de sul (terrestres); o outro com concentrações mais elevadas dos elementos com origem marinha esteve predominantemente sob a influência de ventos de oeste (marítimos). A presença de Hg em amostras de água da chuva foi detectada e quantificada pela primeira vez em Portugal, nomeadamente em Aveiro, neste trabalho, realçando a importância da sua determinação pelos efeitos adversos que causa nos ecossistemas e no Homem.

Este estudo das interações entre as características químicas da água da chuva e as condições atmosféricas na cidade de Aveiro terá continuidade, tendo em conta a importância dos dados obtidos e a inexistência de estudos nesta área com esta profundidade. Os resultados obtidos, juntamente com modelos físicos, contribuirão para a definição de estratégias que controlem a existência de compostos atmosféricos nefastos ao Ambiente.

Bibliografia

- Al-Momani, I.F., 2003. Trace elements in atmospheric precipitation at Northern Jordan measured by ICP-MS: acidity and possible sources. *Atmos. Environ.* **37**, 4507-4515.
- Al-Momani, I.F., Momani, K.A. & Jaradat, Q.M., 2000. Chemical Composition of wet precipitation in Irbid, Jordan. *J. Atmos. Chem.* **35**, 47-57.
- Aminot, A. & K  rouel, R., 2004. Dissolved organic carbon, nitrogen and phosphorus in the N-E Atlantic and the N-W Mediterranean with particular reference to non-refractory fractions and degradation. *Deep-Sea Res.* **51**, 1975-1999.
- Avery, J.G. B., Tang, Y.T., Kieber, R.J. & Willey, J.D., 2001. Impact of recent urbanization on formic and acetic acid concentrations in coastal North Carolina rainwater. *Atmos. Environ.* **35**, 3353-3359.
- Baker, A. & Spencer, R.G.M., 2004. Characterization of dissolved organic matter from source to sea using fluorescence and absorbance spectroscopy. *Sci. Total Environ.* **333**, 217-232.
- Baker, A., 2005. Thermal fluorescence quenching properties of dissolved organic matter. *Wat. Res.* **39**, 4405-4412.
- Baker, A., Inverarity, R., Charlton, M. & Richmond, S., 2003. Detecting river pollution using fluorescence spectrometry case studies from the Ouseburn, NE England. *Environ. Pollut.* **124**, 57-70.
- Baker, A., Ward, D., Lieten, S.H., Periera, R., Simpson, E.C. & Slater M., 2004. Measurement of protein-like fluorescence in river and waste water using a handheld spectrophotometer. *Wat. Res.* **38**, 2934-2938.

- Basak, B & Alagha, O., 2004. The chemical composition of rainwater over Büyükçekmece Lake, Istanbul. *Atmos. Res.* **71**, 275-288.
- Basheer, C., Balasubramanian, R. & Lee, H.K., 2003, Determination of organic pollutants in rainwater using hollow fiber membrane/liquid-phase microextraction combined with gas chromatography-mass spectrometry. *J. Chrom. A* **1016**, 11-20.
- Burdige, D.J., Kline, S.W. & Chen, W., 2004. Fluorescent dissolved organic matter in marine sediment pore waters. *Mar. Chem.* **89**, 289-311.
- Chen, J., Gu, B., LeBoeuf, E.J., Pan, H. & Dai, S., 2002. Spectroscopic characterization of the structural and functional properties of natural matter fractions. *Chemosphere* **48**, 59-68.
- Chin, Y-P., Alken, G. & O'Loughlin, E., 1994. Molecular weight, polydispersity, and spectroscopic properties of aquatic humic substances. *Environ. Sci. Technol.* **28**, 1853-1858.
- Coble, P.G., 1996. Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy. *Mar. Chem.* **51**, 325-346.
- Decesari, S., Facchini, M.C., Fuzzi, S., McFiggans, G.B., Coe, H. & Bower K.N., 2004. The water-soluble organic component of size-segregated aerosol, cloud water and wet deposition from Jeju Island during ACE-Asia. *Atmos. Environ.* **39**, 211-222.
- Duarte, R.M.B.O. & Duarte, A.C., 2005. Application of non-ionic solid sorbents (XAD resins) for the isolation and fractionation of water-soluble organic compounds from atmospheric aerosols. *J. Atmos. Chem.* **51**, 79-93.
- Duarte, R.M.B.O., 2006. Balanço mássico e caracterização da matéria orgânica de aerossóis atmosféricos. *Tese de Doutorado*, Universidade de Aveiro.
- Duarte, R.M.B.O., Pio, C.A. & Duarte, A.C., 2004. Synchronous scan and excitation-emission matrix fluorescence of water-soluble organic compounds in atmospheric aerosols. *J. Atmos. Chem.* **48**, 157-171.
- Duarte, R.M.B.O., Santos, E.B.H. & Duarte, A.C., 2003. Spectroscopic

- characteristics of ultrafiltration fractions of fulvic and humic acids isolated from an eucalyptus bleached Kraft pulp mill effluent. *Wat. Res.* **37**, 4073-4080.
- Economou, C. & Mihalopoulos, N., 2002. Formaldehyde in the rainwater in the eastern Mediterranean: occurrence, deposition and contribution to organic carbon budget. *Atmos. Environ.* **36**, 1337-1347.
- Fang, F., Wang, Q. & Li, J., 2004. Urban environment mercury in Changchun, a metropolitan city in northeastern China: source, cycle, and fate. *Sci. Total Environ.* **330**, 159-170.
- Glass, G.E. & Sorensen, J.A., 1999. Six-year trend (1990-1995) of wet mercury deposition in the upper Midwest, U.S.A. *Environ. Sci. Technol.* **33**, 3303-3312.
- Glavas, S. & Moschonas, N., 2002. Origin of observed acidic-alkaline rains in a wet-only precipitation study in a Mediterranean coastal site, Patras, Greece. *Atmos. Environ.* **36**, 3089-3099.
- Grynkiewicz, M., Polkowska, Z. & Namiesnik, J., 2002. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in bulk precipitation and runoff waters in an urban region (Poland). *Atmos. Environ.* **36**, 361-369.
- Hall, B.D., Manolopoulos, H., Hurley, J.P., Schauer, J.J., St. Louis, V.L., Kenski, D., Graydon, J., Babiarz, C.L., Cleckner, L.B. & Keeler, G.J., 2005. Methyl and total mercury in precipitation in the Great Lakes region. *Atmos. Environ.* **39**, 7557-7569.
- Hansell, D.A. & Carlson, C.A., 1998. Deep-ocean gradients in the concentration of dissolved organic carbon. *Nature* **395**, 263-266.
- Hautala, K., Peuravuori, J. & Pihlaja, K., 2000. Measurement of aquatic húmus by spectroscopic analysis. *Wat. Res.* **34**, 246-258.
- Her, N., Amy, G., McKnight, D., Sohn, J. & Yoon, Y., 2003. Characterization of DOM as a function of MW by fluorescence EEM and HPLC-SEC using UVA, DOC, and fluorescence detection. *Wat. Res.* **37**, 4295-4303.
- Hou, H., Takamatsu, T., Koshikawa, M.K. & Hosomi, M., 2005. Trace metals in bulk precipitation and throughfall in a suburban area of Japan. *Atmos. Environ.*

- 39**, 3583-3595.
- Hu, G.-P. & Balasubramanian, R., 2003. Wet deposition of trace metals in Singapore. *Water Air, and Soil Pollut.* **144**, 285-300.
- Kawamura, K. & Kaplan, I.R., 1984. Capillary gas chromatography determination of volatile organic acids in rain and fog samples. *Anal. Chem.* **56**, 1616-1620.
- Kawamura, K. & Kaplan, I.R., 1986. Biogenic and anthropogenic organic compounds in rain and snow samples collected in southern California. *Atmos. Environ.* **20**, 115-124.
- Kawamura, K., Steinberg, S. & Kaplan I.R., 1996. Concentrations of monocarboxylic acids and aldehydes in Southern California wet precipitations: comparison of urban and nonurban samples and compositional changes during scavenging. *Atmos. Environ.* **30**, 1035-1052.
- Kawamura, K., Steinberg, S., Ng L. & Kaplan, I.R., 2001. Wet deposition of low molecular weight mono- and di-carboxylic acids, aldehydes and inorganic species in Los Angeles. *Atmos. Environ.* **35**, 3917-3926.
- Khare, P., Ankkur, G., Patel, D. & Behari, J., 2004. Chemical characterization of rainwater at a developing urban habitat of Northern India. *Atmos. Res.* **69**, 135-145.
- Kieber, R.J., Peake, B., Willey, J.D. & Avery, G.B., 2002. Dissolved organic carbon and organic acids in coastal New Zealand rainwater. *Atmos. Environ.* **36**, 3557-3563.
- Lepane, V., Persson, T. & Wedborg, M., 2003. Effects of UV-B radiation on molecular weight distribution and fluorescence from humic substances in riverine and low salinity water. *Estuarine, Coast. Shelf Sci.* **56**, 161-173.
- Levsen, K., Behnert, S., Priess, B., Svoboda, M., Winkeler, H-D. & Zietlow, J., 1990. Organic compounds in precipitation. *Chemosphere* **21**, 1037-1061.
- Ma, H., Allen, H.E. & Yin, Y., 2001. Characterization of isolated fractions of dissolved organic matter from natural waters and a wastewater effluent. *Wat. Res.* **35**, 985-996.

- Malcolm, R.L., 1989. Factors to be considered in the isolation and characterization of aquatic humic substances. Humic Substances in the Aquatic and Terrestrial Environment: proceedings of an International Symposium, eds. B. Allard, H. Boren, A. Grimvall, Linlöping, Sweden, 9-36.
- Manoli, E., Samara, C., Konstantinou, I. & Albanis, T., 2000. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the bulk precipitation and surface waters of Northern Greece. *Chemosphere* **41**, 1845-1855.
- Mason, B., 1966. Principles of Geochemistry, 3^a ed.. *Wiley Toppan*, Singapore.
- McKnight, D.M., Boyer, E.W., Westerhoff, P.K., Doran, P.T., Kulbe, T. & Andersen, D.T., 2001. Spectrofluorometric characterization of dissolved organic matter for indication of precursor organic material and aromaticity. *Limnol. Oceanogra.* **46**, 38-48.
- Morales, J.A., Graterol, L.S., Velásquez, H., Nava, M.G. & Borrego, B.S., 1998. Determination by ion chromatography of selected organic and inorganic acids in rainwater at Maracaibo, Venezuela. *J. Chrom. A* **804**, 289-294.
- Parlanti, E., Wörz, K., Geoffroy, L. & Lamotte, M., 2000. Dissolved organic matter fluorescence spectroscopy as a tool to estimate biological activity in a coastal zone submitted to anthropogenic inputs. *Org. Geochem.* **31**, 1765-1781.
- Patel-Sorrentino, N., Mounier, S. & Benaim, J.Y., 2002. Excitation-emission fluorescence matrix to study pH influence on organic matter fluorescence in the Amazon basin rivers. *Wat. Res* **36**, 2571-2581.
- Peña, R.M., García, S., Herrero, C., Losada, M., Vasquez, A. & Lucas, T., 2002. Organic acids and aldehydes in rainwater in a northwest region of Spain. *Atmos. Environ.* **36**, 5277-5288.
- Peuravuori, J. & Pihlaja, K., 1997. Molecular size distribution and spectroscopic properties of aquatic humic substances. *Anal. Chim. Acta* **137**, 133-149.
- Peuravuori, J., Ingman, P., Pihlaja, K. & Koivikki, R., 2001. Comparisons of sorption of aquatic humic matter by DAX-8 and XAD-8 resins from solid-state ¹³C NMR spectroscopy's point of view. *Talanta* **55**, 733-742.

- Peuravuori, J., Pihlaja, K. & Valimäki, N., 1997. Isolation and characterization of natural organic matter from lake water: Two different adsorption chromatographic methods. *Environ. Intern.* **23**, 453-464.
- Pike, S.M. & Moran, S.B., 2001. Trace elements in aerosol and precipitation at New Castle, NH, USA. *Atmos. Environ.* **35**, 3361-3366.
- Pio, C.A., Salgueiro, M.L. & Nunes, T.N., 1991. Seasonal and air-mass trajectory effects on rainwater quality at the south-western european border. *Atmos. Environ.* **25A**, 2259-2266.
- Rohm & Haas Company, 1972. Summary Bulletin Amberlite Polymeric Adsorbents. Philadelphia Pennsylvania, U.S.A.
- Roy, S. & Négrel, P., 2001. A Pb isotope and trace element study of rainwater from the Massif Central (France). *Sci. Total Environ.* **277**, 225-239.
- Santos, E.B.H. & Duarte, A.C., 1998. The influence of pulp and paper mill effluents on the composition of the humic fraction of aquatic organic matter. *Wat. Res.* **32**, 597-608.
- Santos, E.B.H., Duarte, R.M.B.O., Filipe, O.S. & Duarte, A.C., 2000. Structural characterisation of the coloured organic from a eucalyptus bleached kraft pulp mill effluent. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* **78**(3-4), 333-342.
- Sempéré, R. & Kawamura, K., 1996. Low molecular weight dicarboxylic acids and related polar compounds in the remote marine rain samples collected from western Pacific. *Atmos. Environ.* **30**, 1609-1619.
- Senesi, N., Miano, T.M., Provenzano, M.R. & Brunetti, G., 1989. Spectroscopic and compositional comparative characterization of I.H.S.S. reference and standard fulvic and humic acids of various origins. *Sci. Total Environ.* **81**, 143-156.
- Sierra, M.M.D., Giovanela, M., Parlanti, E. & Soriano-Sierra, E.J., 2005. Fluorescence fingerprint of fulvic and humic acids from varied origins as viewed by single-scan and excitation/emission matrix techniques. *Chemosphere* **58**, 715-733.

- Sigha-Nkamdjou, L., Galy-Lacaux, C., Pont V., Richard, S., Sighomnou, D. & Lacaux, J.P., 2003. Rainwater chemistry and wet deposition over the equatorial forested ecosystem of Zoétélé. *J. Atmos. Chem.* **46**, 173-198.
- Silverstein, R.M., Bassler, G.C. & Morrill, T.C., 1994. Identificação espectrométrica de compostos orgânicos, 5ª ed.. *Editora Guanabara Koogan*, Rio de Janeiro.
- Simjouw, J-P., Minor E.C. & Mopper, K., 2005. Isolation and characterization of estuarine dissolved organic matter: comparison of ultrafiltration and C₁₈ solid-phase extraction techniques. *Mar. Chem.* **96**, 219-235.
- Simoneit, B.R.T. & Mazurek, M.A., 1989. Organic tracers in ambient aerosols and rain. *Aerosol Sci. and Technol.* **10**, 267-291.
- Stevenson, F.J. & Goh, K.M., 1971. Infrared spectra of humic acids and related substances. *Geochim. Cosmochim. Acta* **35**, 471-483.
- Tagami, K. & Uchida, S., 1996. Analysis of Technetium-99 in Soil and Deposition Samples by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Appl. Radiat. Isot.* **47**, 1057-1060.
- Takeda, K., Marumoto, K., Minamikawa, T., Sakugawa, H. & Fujiwara, K., 2000. Three-year determination of trace metals and the lead isotope ratio in rain and snow depositions collected in Higashi-Hiroshima, Japan. *Anal. Chim. Acta* **576**, 9-16.
- Tang, A., Zhuang, G., Wang, Y., Yuan, H. & Sun, Y., 2005. The chemistry of precipitation and its relation to aerosol in Beijing. *Atmos. Environ.* **39**, 3397-3406.
- Tanner, P.A. & Wong, A.Y.S., 2000. Soluble trace metals and major ionic species in the bulk deposition and atmosphere of Hong Kong. *Water, Air, and Soil* **122**, 261-279.
- Thurman, E.M. & Malcolm, R.L., 1981. Preparative isolation of Aquatic Humic Substances. *Environ. Sci. Technol.* **15** (4), 463-465.
- Vignudelli, S., Santinelli, C., Murru, E., Nannicini, L. & Seritti, A., 2004.

- Distributions of dissolved organic carbon (DOC) and chromophoric dissolved organic matter (CDOM) in coastal waters of the northern Tyrrhenian Sea (Italy). *Estuarine, Coast. Shelf Sci.* **60**, 133-149.
- Wang, M.C., Liu, C.P. & Sheu, B.H., 2004. Characterization of organic matter in rainfall, throughfall, stemflow, and streamwater from three subtropical forest ecosystems. *J. Hydrol.* **289**, 275-285.
- Wu, F. & Tanoue, E., 2001. Molecular mass distribution and fluorescence characteristics of dissolved organic ligands for copper(II) in Lake Biwa, Japan. *Org. Geochem.* **32**, 11-20.
- Yamashita, Y. & Tanoue, E., 2003. Chemical characterization of protein-like fluorophores in DOM in relation to aromatic amino acids. *Mar. Chem.* **82**, 255-271.
- Zepp, R.G., Sheldon, W.M. & Moran, A.M., 2004. Dissolved organic fluorophores in southeastern US coastal waters: correction method for eliminating Rayleigh and Raman scattering peaks in excitation-emission matrices. *Mar. Chem.* **89**, 15-36.
- Zheng, M., Guo, Z., Fang, M., Rahn, K.A. & Kester, D.R., 2005. Dry and wet deposition of elements in Hong Kong. *Mar. Chem.* **97**, 124-139.
- Zwiener, C., Kumke, M.U., Abbt-Braun, G. & Frimmel, F.H., 1999. Adsorbed and bound residues in fulvic acid fractions of a contaminated groundwater – isolation, chromatographic and spectroscopic characterization. *Acta Hydrochim. Hydrobiol.* **27**, 208-213.